

**VŠB – Technická univerzita Ostrava**  
**Univerzitní studijní program – Nanotechnologie**

**Sorpční vlastnosti organovermikulitu**

**Sorption properties of organovermiculite**

Diplomová práce

**Autor:** Bc. Nikol Křenková  
**Vedoucí práce:** prof. Ing. Jana Seidlerová, CSc.  
**Konzultant:** doc. Ing. Daniela Plachá, Ph.D.

**Ostrava 2020**

VŠB - Technická univerzita Ostrava  
Univerzitní studijní programy  
Centrum nanotechnologií

## Zadání diplomové práce

Student: **Bc. Nikol Křenková**  
Studijní program: N3942 Nanotechnologie  
Studijní obor: 3942T001 Nanotechnologie  
Téma: **Sorpční vlastnosti organovermikulitu**  
**Sorption properties of organovermiculite**  
Jazyk vypracování: čeština

### Zásady pro vypracování:

Jílové minerály patří k účinným sorbentům, jejichž sorpční vlastnosti lze dále zlepšovat aktivací nebo interkalací. Cílem práce je připravit organickými kationty (např. hexadecyltrimethylamoniem - HDTMA) interkalovaný vermikulit a ověřit jeho sorpční vlastnosti pro vybrané organické polutanty na bázi felolů. V práci bude provedena charakterizace vstupního materiálu a jeho interkalované formy zejména z hlediska kvantity interkalované organické molekuly a struktury materiálu. Sorpční vlastnosti připraveného interkalovaného vermikulitu budou ověřeny na modelových roztocích s obsahem fenolu popř. methylfenolů vsádkovou metodou. Současně s účinností sorpce budou sledovány změny ve struktuře interkalovaného vermikulitu a obsahu interkalované organické látky. Získaná termodynamická experimentální data budou popsána vhodnými adsorpčními modely. Na základě teoretických poznatků a experimentálních dat popsat mechanismus procesu.

### Seznam doporučené odborné literatury:

WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0868-5.

VALÁŠKOVÁ, Marta. *Vybrané vrstevnaté minerály a jejich modifikované nanomateriály*. 2. vyd. Brno: CERM Akademické nakladatelství, s.r.o., 2014. 167 s. ISBN 978-80-7204-886-1.

ATKINS, Peter, Julio de PAULA. *Fyzikální chemie*. Přeložila Lidmila BARTOVSKÁ. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2013. ISBN 978-80-7080-830-6.

SMART, E. Lesley, Elaine A. MOORE. *Solid state chemistry: an introduction*. 3rd ed. Boca Raton: CRC Press, c2005. ISBN 0-7487-7516-1.

MIKESKA, Marcel. *Aplikace organicky modifikovaného vermikulitu na sorpce znečišťujících látek*, disertační práce, VŠB-TUO, Ostrava 2018.

Odborné články vztahující se ke studované problematice (k dispozici u vedoucího a konzultanta diplomové práce).

Formální náležitosti a rozsah diplomové práce stanoví pokyny pro vypracování zveřejněné na webových stránkách fakulty.

Vedoucí diplomové práce: **prof. Ing. Jana Seidlerová, CSc.**

Konzultant diplomové práce: doc. Ing. Daniela Plachá, Ph.D.

Datum zadání: 02.12.2019

Datum odevzdání: 08.05.2020

---

prof. Ing. Jaromír Pištora, CSc.  
*vedoucí katedry*

---

Ing. Zdeňka Chmelíková, Ph.D.  
*prorektorka pro studium*

**Místopřísežné prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, a že jsem čerpala z literatury, která je uvedena v seznamu odborné literatury.

V Ostravě dne:

podpis studenta: .....

Prohlášení – Celou diplomovou práci včetně příloh, jsem vypracoval(a) samostatně a uvedl(a) jsem všechny použité podklady a literaturu.

- Byl(a) jsem seznámen(a) s tím, že na moji diplomovou práci se plně vztahuje zákon č.121/2000 Sb. - autorský zákon, zejména § 35 – využití díla v rámci občanských a náboženských obřadů, v rámci školních představení a využití díla školního a § 60 – školní dílo.

- Beru na vědomí, že Vysoká škola báňská – Technická univerzita Ostrava (dále jen VŠB – TUO) má právo nevýdělečně, ke své vnitřní potřebě, diplomovou práci užít (§ 35 odst. 3).

- Souhlasím s tím, že jeden výtisk diplomové práce bude uložen v Ústřední knihovně VŠB – TUO k prezenčnímu nahlédnutí a jeden výtisk bude uložen u vedoucího diplomové práce.

- Bylo sjednáno, že s VŠB-TUO, v případě zájmu z její strany, uzavřu licenční smlouvu s oprávněním užít dílo v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona.

- Bylo sjednáno, že užít své dílo – diplomovou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití mohu jen se souhlasem VŠB-TUO, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly VŠB-TUO na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše).

V Ostravě ..... Dne.....

Celé jméno autora

.....

Adresa trvalého pobytu autora

Na Vyhlídce 511

Šenov u Nového Jičína

74202

**Poděkování:**

Touto cestou bych chtěla poděkovat, prof. Ing. Janě Seidlerové, CSc. za cenné rady při psaní diplomové práce a praktické připomínky, které vždy pomohly a povzbudily a také za trpělivost při opravách teoretické části. Ráda bych také poděkovala doc. Ing. Daniele Plaché, Ph.D. za skvělou spolupráci při praktické části a za pomoc se zpracováním výsledků analýz.

V neposlední řadě bych ráda moc poděkovala doc. Ing. Jonáši Tokarskému, Ph.D. za ochotu a pomoc při tvorbě molekulárních modelů.

Také bych ráda poděkovala zaměstnancům CNT za příjemné pracovní podmínky a pomoc při praktické části diplomové práce.

## **Abstrakt**

Diplomová práce se zabývá možnostmi odstraňování fenolu a naftalenu z vodného prostředí sorpční metodou. V experimentální části byl připraven a testován sorbent na bázi jílových minerálů – vermikulit, který byl modifikovaný dvěma odlišnými organickými kationty, HDTMA i HDP. Pro zlepšení separace byly připravené sorbenty navíc modifikovány magnetickými oxidy železa. Připravené formy sorbentu byly charakterizovány chemickou analýzou a rentgenovou difrakcí. K hodnocení úspěšnosti přípravy organovermikulitů byla použita také metoda molekulárního modelování, která ukázala uspořádání struktury mezivrstev. Charakterizace připravené modifikace organovermikulitu oxidy železa ukázala, že zvolený postup modifikace nezaručil syntézu dostatečného množství magnetických forem oxidů železa. Účinnost magnetické separace sorbentu od čištěné kapaliny byla proto velmi nízká.

Vsádkovou metodou bylo zjištěno, že všechny formy připraveného organovermikulitu (s HDTMA i HDP) sorbují naftalen s účinností až 90 % u vyšších koncentrací. Další modifikací organovermikulitu oxidy železa byla sorpční účinnost snížena na 80 % pro vyšší koncentrace naftalenu. Závislost mezi rovnovážnou koncentrací naftalenu a adsorbovaným množstvím lze popsat lineární adsorpční izotermou. U obou organovermikulitů se však neprokázaly jejich adsorpční vlastnosti fenolu, účinnost odstranění byla nižší než 5 %.

**Klíčová slova:** organovermikulit, adsorpce naftalenu, adsorpce fenolu

## Abstract

The thesis is dedicated to find low-cost and highly effective sorbent of naphthalene and phenol from water solutions. In experimental part of the thesis was prepared composite with layered silicate-vermiculite as matrix. The advantages of using layered silicates are that they are cheap, and it is easy to modify them. The vermiculite was modified by two different types of organic cations HDTMA and HDP. An HDTMA modified vermiculite was modified by magnetic oxides of iron  $\text{Fe}^{2+}$  prepared by microwave assisted synthesis the composite created is HDTMA-Ver-Fe.

Prepared materials were analysed by XRD and chemical analysis. The mathematical model of the organically modified vermiculite was created by molecular modelling, to help determine structure of the prepared material. The mathematical model visualizes the interlayer space. Analysis of the magnetically modified vermiculite shows that chosen method of preparation does not synthesises enough magnetic iron oxides to make easier separation from prepared water solutions.

It was aimed to determine sorption properties of the prepared composites. Sorption properties were studied by static sorption method. Test of sorption properties was applied on chosen common organic pollutants phenol and naphthalene. It was determined that sorption capacity hexadecyltrimethylammonium modified vermiculite is very low on phenol less than 5%. It was found out that HDTMA and HDP modified vermiculite shows a good sorption property of naphthalene up to 90 % Magnetically modified vermiculite (HDTMA-Ver-Fe) shows that the sorption properties are little lower than HDTMA-ver (up to 80 %).

**Key words:** organovermikulite, removal of naphthalene, removal of phenol



## **Seznam použitých zkratk a značek**

|                     |  |
|---------------------|--|
| <b>US EPA</b>       | agentura pro ochranu životního prostředí USA               |
| <b>HDMA</b>         | hexadecyltrimethylammoniový kation                         |
| <b>Ver</b>          | vermikulit   |
| <b>Na-Ver</b>       | monoionnní forma vermikulitu se sodnými ionty v mezivrstvi |
| <b>HDTMA-Ver</b>    | vermikulit po interkalaci hexadecylammoniovými kationty    |
| <b>HDP-Ver</b>      | vermikulit po interkalaci hexadecylpyridiovými kationty    |
| <b>HDTMA-Ver-Fe</b> | magneticky modifikovaná forma HDTMA-Ver                    |
| <b>XRD</b>          | rentgenová difrakční analýza                               |
| <b>XRFS</b>         | rentgenová fluorescenční spektroskopie                     |
| <b>CEC</b>          | kationtová výměnná kapacita (cation exchange capacity)     |
| <b>HPLC</b>         | vysokotlaková kapalinová chromatografie                    |
| <b>GC/MS</b>        | plynová chromatografie s hmotnostním spektrometrem         |

## Obsah

|     |   |        |
|-----|---|--------|
| 1   | Úvod .....  | - 1 -  |
| 2   | Teoretická část .....                                     | - 3 -  |
| 2.1 | Charakteristika vybraných organických polutantů .....     | - 3 -  |
| 2.2 | Sorpce .....  | - 10 - |
| 2.3 | Vermikulit .....  | - 18 - |
| 2.4 | Modifikace vermikulitu pro použití sorbentu .....         | - 22 - |
| 3   | Praktická část .....                                      | - 26 - |
| 3.1 | Použité materiály a přístroje .....                       | - 27 - |
| 3.2 | Příprava sorbentu .....                                   | - 29 - |
| 3.3 | Použité metody charakterizace připraveného sorbentu ..... | - 32 - |
| 3.4 | Určení sorpčních vlastností .....                         | - 38 - |
| 3.5 | Výsledky a diskuze .....                                  | - 40 - |
| 3.6 | Hodnocení sorpčních vlastností .....                      | - 50 - |
| 4   | Závěr .....   | - 55 - |
| 5   | Zdroje a odborná literatura .....                         | - 58 - |
| 6   | Seznam obrázků .....                                      | - 63 - |
| 7   | Přílohy .....   | - 64 - |

# 1 Úvod

Vlivem stále se zvyšující se poptávky lidstva po nových materiálech a technologiích, neustále roste intenzita průmyslových procesů, která produkuje více těžko odstranitelných polutantů životního prostředí, jejichž bezpečnému, efektivnímu a levnému odstranění je věnována stále větší pozornost [1].

Tyto polutanty mohou být anorganického i organického původu, liší se chemickými a fyzikálními vlastnostmi. Proto je nutné pro různé polutanty hledat specifické metody odstraňování z prostředí, ve kterých se vyskytují [2].

Typické prostředí, ve kterém se polutanty často vyskytují bývá vodné prostředí, protože je důležitým faktorem mnoha průmyslových procesů. Ve vodném prostředí probíhá obrovské množství přírodních dějů. Proto je alarmující, že vody v řekách, mořích i podzemních vody obsahují široké spektrum znečišťujících látek, například těžké kovy, organická barviva, hnojiva, insekticidy, odpad z chemických procesů v průmyslu. Všechny tyto polutanty jsou špatně odstranitelné a ohrožují zdraví organismů, proto je nutné je z prostředí odstraňovat [3].

Konvenčními metodami odstraňování organických polutantů, zejména aromatických polutantů z vodných roztoků jsou chemická oxidace, chemická koagulace, ozonace, extrakce rozpouštědlem, membránová separace, bioremediace, fotokatalytická degradace, elektrochemické procesy. Tyto metody odstraňování jsou zatíženy mnoha nevýhodami: nízká účinnost, vysoká cena, vznik škodlivých vedlejších produktů a jiné [2].

Další metodou odstranění polutantů z odpadních vod, jež je v poslední době preferována, je sorpce. Oproti již zmíněným metodám se vyznačuje vysokou účinností, současně s nízkou cenou, jednoduchost provedení, minimum kroků, které je nutné udělat pro uskutečnění sorpčního procesu. Další výhodou je existence široké škály různých materiálů, které lze využít jako sorbentů. Jednotlivé sorbenty mají různou účinnost pro různé polutanty při různých podmínkách, takže lze proces sorpce optimalizovat. Další výhodou použití sorpčních procesů pro odstranění polutantů z vodného prostředí je možnost opětového použití sorbentů takzvaná regenerace sorbentu [4].

Řada přírodních materiálů jsou sorbenty některých polutantů. Sorpce polutantů na přírodní sorbenty probíhají v přírodě samovolně, je to součást přírodních pochodů, avšak člověk svou systematickou činností zvýšil množství polutantů na takovou úroveň,

že přírodní procesy nejsou schopny tyto polutanty odstranit. Je proto důležité, aby byla této oblasti věnována zvýšená pozornost a vytvořil se vysoce efektivní systém odstraňování a následné recyklace sorbentů takových polutantů jako jsou jedovaté organické sloučeniny pro udržení nezávadného prostředí. Využití přírodních sorbentů a případně použití i jejich modifikované formy se jeví jako vhodné řešení, jak tuto nebezpečnou situaci udržet pod kontrolou. K významným materiálům, které mohou být vhodné k dosažení těchto cílů, jsou vrstevnaté fylosilikáty [3, 5–7].

Vrstevnaté fylosilikáty jsou přírodní materiály, které byly lidstvem využívány již od pravěku, díky skutečnosti, že nejsou toxické ani nebezpečné pro organismy. V přírodě se běžně vyskytují v půdách, a tudíž jsou snadno dostupné, poměrně levné a mají velmi výhodné fyzikálně chemické vlastnosti [5].

Pro fylosilikáty je charakteristická vrstevnatá struktura, která může na svém povrchu nést nízký záporný náboj nebo být bez náboje. Vermikulit patří do skupiny vrstevnatých fylosilikátů, jehož vrstvy na svém povrchu nesou nízký záporný náboj, který vychází ze strukturního uspořádání. Tak je možné, aby byla do prostoru mezi vrstvami dopravena vhodná organická molekula, vytvořit tak organofilní materiál, který lze použít jako sorbent organických polutantů [8].

Díky novým technologiím lze v současnosti vrstevnaté silikáty modifikovat různými typy kationtů a rozličnými typy nanočástic, které mohou výrazně ovlivnit jejich vlastnosti a rozšířit tak jejich použití v široké škále aplikací. Jednou z možností změny užitných vlastností je modifikace magnetickými částicemi oxidů železa. Modifikovaný vermikulit se stává magnetickým, čehož lze využít při jeho snadnější separaci z vodného prostředí při čištění odpadních vod sorpcí. Tato modifikace je provedena před praktickou aplikací modifikované formy vermikulitu jako sorbentu [9, 10].

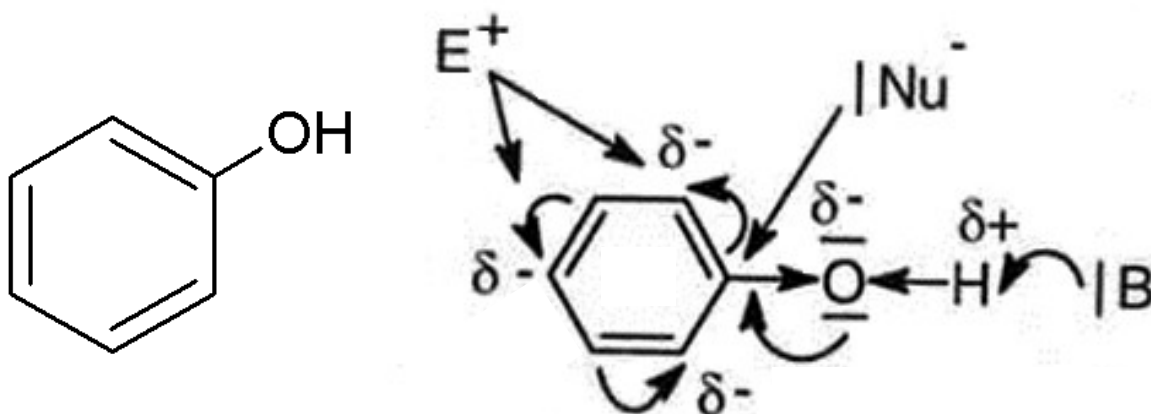
Cílem této diplomové práce je příprava stabilní magneticky modifikované formy organovermikulitu a sledování vlivu použité technologie přípravy na chování produktu i vstupního materiálu ve vodném prostředí a jeho chování při sorpčních procesech včetně matematického popisu sorpčních procesů.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Charakteristika vybraných organických polutantů

#### Fenol

Fenoly patří do skupiny kyslíkatých organických derivátů, které ve své struktuře obsahují benzenové jádro, na které je navázaná hydroxylová skupina (OH) viz obrázek 1a. Jedná se o sloučeniny analogické k alkoholům, od kterých se liší hybridizací uhlíku, na kterém je OH skupina navázána. U alkoholů je hybridizace  $sp^3$  a u fenolů  $sp^2$  [11, 12]. Fenol je nejjednodušším zástupcem skupiny fenolů se sumárním vzorcem  $C_6H_6O$  [11]. Z obrázku 1b. vyplývá elektronová struktura a vlastnosti fenolu. Vodík ve skupině – OH nese parciální záporný náboj v důsledku velké elektronegativity kyslíkového atomu v OH skupině. Kladný mezomerní efekt hydroxylové skupiny usnadňuje přístup elektrofilu do alternujících poloh na benzenovém jádře (polohy 1 a 3). Vlastnosti fenolů se liší s množstvím substituentů na benzenovém jádře [11].



Obrázek 1: a. schéma molekuly fenolu b. elektronová struktura fenolu

Za normálních podmínek v čisté formě je fenol bílá krystalická látka částečně rozpustná ve vodě, jeho rozpustnost ve vodě při 20 °C je 90 g.l<sup>-1</sup>. Sníženou rozpustnost ovlivňuje struktura molekuly fenolu, ve které se vyskytuje nepolární benzenové jádro, a současně i polární OH skupina. Výše uvedené vlastnosti OH skupiny umožňují vznik vodíkových můstků, které snižují teplotu tání i teplotu varu [12].

Kyslík v OH skupině, která v molekule navázaná na benzenovém jádře, interaguje s delokalizovanými elektrony v benzenovém jádře a stabilizuje tím fenolový aniont. Důsledkem čehož je schopnost odštěpení kationtu vodíku. Proto má fenol mírně kyselý charakter. Se zásaditými látkami tvoří stabilní soli, které se označují jako fenoláty [12].

Fenol je běžný polutant, jehož výskyt v odpadních vodách lze rozpoznat charakteristickým zápachem a chutí. Fenoly mohou být detekovány v podzemních vodách nebo odpadních vodách jako důsledek průmyslových aktivit, např. používání pesticidů, herbicidů, barev, výroby koksu a mnoha dalších [13, 14].

Podle agentury pro ochranu životního prostředí USA (US EPA), jsou fenoly a fenoláty považovány za prioritní polutanty látky, které jsou již při malých koncentracích nebezpečné pro lidské zdraví a přírodní prostředí. V předpisech vydaných US EPA je vyžadováno snížení obsahu fenolu v odpadních vodách na méně než 1 mg l<sup>-1</sup> [15].

Pití vody kontaminované vyššími koncentracemi fenolu má u lidí za následek erozi měkkých tkání, degeneraci bílkovin a paralýzu centrálního nervového systému. Fenoly rovněž poškozují ledviny, játra a slinivku. Při kontaktu se sliznicemi může dojít ke dráždění očí, kůže, nosu a dýchacích cest [16]. Expozice fenolu a jeho derivátů dále způsobuje bolesti hlavy, únavu, nevolnost, slabost, zvracení a může přivodit i ztrátu vědomí. Projevit se může dechovými obtížemi a edémem plic. Vysoké koncentrace fenolů mohou ohrozit schopnost krve transportovat kyslík k buňkám, což způsobuje bolest hlavy, nevolnost, modráání končetin a rtů, může dojít až k problémům s dechem, kolapsu a smrti [17].

Akutní otrava fenolem může také vést k bolestivým žaludečním a střevním potížím, ke špatné funkci ledvin a křečím. Chronickou expozicí dochází k poškozování sleziny, slinivky a ledvin. Fenoly mají mutagenní účinky a mohou způsobovat i nepravidelný tep (srdeční arytmii) [18].

Do lidského organismu se může fenol dostat vypitím kontaminované vody nebo požitím kontaminovaných potravin. Fenol se také velmi dobře dostává do těla stykem s pokožkou. Do organismu může proniknout i při kouření nebo dýcháním vzduchu, který obsahuje fenol [13, 19].

Ve vodném prostředí v přírodě fenoly ohrožují vodní ekosystémy, tím že snižují rozpustnost kyslíku ve vodě, negativně ovlivňují průběh fotosyntézy a narušují potravní řetězec existující ve vodním ekosystému [1, 20].

Negativní vlastností fenolů je korozivita, čímž mohou nepříznivě ovlivnit konstrukční prvky nacházející se ve vodě. Dalším ekologickým rizikem fenolů je, že mohou s různými látkami reagovat za vzniku toxických, stabilnějších sloučenin. Příkladem látek, které mohou reagovat s fenoly je chlór, který se používá na dezinfekci vody. Chlór s fenoly reaguje za vzniku chlorfenolů. Tyto sloučeniny jsou jedovaté, při kontaktu s tkání silně dráždící sliznice, do těla se mohou dostat kůží. V lidském těle způsobují narušení oxidační fosforylaci v dýchacím řetězci a ukončit tak přeměnu ADP na ATP, což může ovlivnit všechny aerobní eukaryotní formy života. Všeobecně lze o chlorfenolech říci, že jsou to imunotoxické, fytotoxické a embryotoxické látky [18, 21].

Proto, aby byla zajištěna bezpečnost ekosystémů a lidského zdraví, doporučuje EPA USA čistit komunální a průmyslové odpadní vody od těchto nebezpečných polutantů, mezi které se fenol bezpochyby řadí, na úroveň vylučující jejich negativní dopad na životní prostředí [13].

### **Odstraňování fenolů ze životního prostředí**

Fenol je v odpadních vodách detekován často plynovou a kapalinovou chromatografií, či spektrofotometricky. Před stanovením musí být z vody extrahován, protože s ní interaguje tvorbou vodíkových můstků. Změnou pH roztoku se přechází na nedisociovanou formu, kterou lze lépe separovat [22].

Nejčastější metodou odstranění fenolu z vodního prostředí je sorpce. V současnosti je nejpoužívanějším sorbentem pro odstranění fenolu z odpadních a podzemních vod aktivní uhlí. V poslední době se studie věnují také hledání vhodných materiálů jako prekurzorů pro výrobu aktivního uhlí. Tyto materiály lze rozdělit na dvě velké skupiny: a) odpad z potravinářství (například skořápky kokosových ořechů, odpad z cukrové třtiny, kukuřičné klasy apod.) a b) průmyslový odpad (struska, piliny aj.). Tyto prekurzory jsou karbonifikovány a dále upravovány pro vznik aktivního uhlí [7].

Modifikací aktivního uhlí lze zlepšit jeho sorpčních vlastností. Použití aktivního uhlí jako sorbentu fenolických sloučenin je však doprovázeno řadou nedostatků, jako jsou např. nutnost regenerace aktivního uhlí, která je obtížně proveditelná a energeticky náročná. Mezičásticový odpor v adsorpčním procesu, je nedostatek, který se dá odstranit vhodnou modifikací aktivního uhlí. Velkou nevýhodou je vysoká cena výroby a modifikace aktivního uhlí [23, 24].

Dalšími skupinami sorbentů fenolů jsou sorbenty na bázi polymerů a poslední, velice rozšířenou skupinou sorbentů jsou anorganické sorbenty, do kterých se řadí zeolity, červený kal, často používané vrstevnaté fylosilikáty. Vrstevnaté silikáty a jejich modifikace jsou v současné době považovány za látky s velkým potenciálem nahradit nedostatky aktivního uhlí jako nejpoužívanějšího sorbentu organických sloučenin. Jejich výhodou je nižší cena než u aktivního uhlí a široká možnost modifikace pro zlepšení sorpčních vlastností [25].

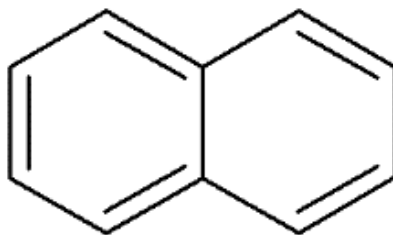
V review z roku 2017 [7] byly porovnávány sorpční vlastnosti různých typů sorbentů a jejich účinnost při odstraňování fenolu a sloučenin ze skupiny fenolů z vodného prostředí. Z výsledků studií vyplývá, že nejlepší sorpční vlastnosti vykazují polymerní sorbenty. Druhé nejlepší sorpční vlastnosti vykazovaly organojílové materiály, což jsou organickými molekulami modifikované fylosilikáty. V porovnání s cenou a výkonem, snadnou výrobou a schopností regenerace se organojíly jeví jako ideální sorbent. Organovermikulity byly použity jako sorbenty už v mnoha studiích a pomalu se dostávají na trh jako komerční sorbenty [26].

## **Naftalen**

Dalším významným organickým polutantem životního prostředí je naftalen. Jedná se o nejjednodušší zástupce uhlovodíků s kondenzovanými aromatickými jádry tak zvané PAH (polyaromatic hydrocarbons), což jsou uhlovodíky, které ve své molekule obsahují dvě a více kondenzovaných aromatických jader [11, 27].

U naftalenu jsou spojena dvě benzenová jádra a v molekule se nevyskytují substituenty (viz obrázek 2). Jako u všech uhlovodíků, mají vazby nepolární charakter. Pro aromatická jádra je charakteristická zvýšená koncentrace elektronů nad a pod spojnici jader. Toto uspořádání umožňuje interakci jader mezi sebou. Delokalizované  $\pi$ -elektrony jsou rovnoměrně rozloženy mezi všech šest uhlíků v aromatickém kruhu. Molekula je lineární [12].





*Obrázek 2 Schéma molekuly naftalenu*

Za normálních podmínek je naftalen stabilní bílá krystalická látka výrazného charakteristického zápachu, která snadno sublimuje. Z hlediska rozpustnosti ve vodě se naftalen řadí mezi poměrně málo rozpustné organické látky. Jeho rozpustnost ve vodě je  $32 \text{ mg.dm}^3$  [11, 12].

### **Naftalen a životní prostředí**

Polycyklické uhlovodíky a jejich vliv na životní prostředí je mnoho let probíraným tématem, už v roce 1979 byly US EPA prohlášeny za prioritní znečišťující látku a požaduje snížení koncentrace vypouštěného naftalenu do životního prostředí na stejnou koncentraci jako u fenolu [28].

Z hlediska ochrany životního prostředí se naftalen řadí k nejškodlivějším polycyklickým uhlovodíkům. Naftalen je pravděpodobně karcinogenní pro člověka. Obdobně byly u naftalenu prokázány mutagenní vlastnosti. Některé studie poukazují na skutečnost, že naftalen může mít i rakovinotvorné vlastnosti, pokud je obsažen v potravě živočichů [29].

Naftalen snadno sublimuje, proto může poškodit především dýchací cesty, ale také jiné měkké tkáně. Krátkodobé vdechování koncentrovaných výparů naftalenu způsobuje zmatení, zvýšené pocení, bolest hlavy, zvracení a apatii. Při dlouhodobé expozici plynného naftalenu prostřednictvím dýchacích cest, existují důkazy o jejich poškození včetně tvorby nádorů a lézí na dýchacích cestách, naftalen může způsobit hemolytickou anémii, což bylo prokázáno studiemi na zvířatech. Plynný naftalen představuje také nebezpečí pro oči, při zasažení dochází k podráždění, které může vyústit i v šedý zákal. Většina dostupných údajů o toxických účincích naftalenu, jsou odvozeny ze studií na zvířatech. [30].

Největší nebezpečí představuje naftalen pro těhotné ženy a kojence, jelikož může procházet placentou k nenarozenému plodu. U kojících žen vystavených naftalenu se dostává do mateřského mléka. Expozice naftalenu může u kojenců či novorozenců způsobit anemii [31].

Naftalen ve vodách způsobuje narušení vnitřní chemické rovnováhy vodních organismů. Jedná se o stabilní molekulu, která se v životním prostředí akumuluje. Naftalen vykazuje bioakumulativní vlastnosti[32, 33].

### **Původ naftalenu v životním prostředí**

Naftalen se do životního prostředí dostává neantropogenní i antropogenní činností. Mezi neantropogenní zdroje patří sopečná aktivita. Dalším zdrojem, který patří do obou kategorií, je nedokonalé spalování například fosilních paliv. Rovněž kouř ze dřeva, topný olej a benzín mohou obsahovat naftalen [11].

Naftalen je velmi známý použitím v přípravcích proti škůdcům, zejména proti molům a drobným škůdcům na zahrádkách, polích a v lidských obydlích. Příkladem je použití naftalínových kuliček v šatních skříních, což mělo za následek většího rizika otravy u malých dětí. Naftalen se dále využívá při syntézách v chemickém průmyslu a jako součást přípravků na ošetření rostlin. V průmyslu se naftalen používal v syntézách jiných organických sloučenin. Používal se jako přísada do měkčených betonů, a do speciálních sádkartónů. Dalším využitím je pro přípravu desinfekčních přípravků [27, 34].

Velkým zdrojem organických polutantů jsou havárie a úniky těchto látek do prostředí. Zdrojem naftalenu v prostředí jsou ropné rafinerie i za normálního provozu. Analýzy ukazují, že ze všech látek vypouštěných ropnými rafineriemi, se naftalen vyskytuje v nejvyšších koncentracích. Tato skutečnost zvyšuje potřebu efektivního odstraňování naftalenu z životního prostředí. V současné době již převažuje trend snižování spotřeby naftalenu a jeho nahrazování méně nebezpečnými sloučeninami[31].

### **Odstraňování z životního prostředí**

Odstraňování naftalenu z vody existuje mnoho metod. K nejrozšířenějším patří sorpce. Jako nejběžnější sorbenty jsou různě modifikované uhlíkaté materiály například aktivní uhlí, molekulová síta uhlíku, vlákna aktivního uhlí, nanomateriály na bázi uhlíku. Dalšími typy možných sorbentů jsou anorganické nebo polymerní pryskyřice,

aluminofosfáty, kovově organické struktury, kompozity. Mezi přírodní sorbenty se řadí vrstevnaté fylosilikáty, zeolity, biosorbenty například biomasa [28].

Dalšími metodami odstraňování naftalenu jsou pokročilé oxidační technologie UV záření v kombinaci s probubláváním ozonem nebo s přidavkem  $\text{H}_2\text{O}_2$ , heterogenní katalýza pomocí  $\text{TiO}_2$  s UV zářením, provzdušňování a ozonace atd [32].

## 2.2 Sorpce

Sorpce je důležitým procesem, kterým lze odstraňovat řadu anorganických i organických polutantů včetně fenolu z odpadních vod. Obecně pojem sorpce vystihuje proces probíhající na fázovém rozhraní, kde se hromadí látky na povrchu (adsorpce) či vnikání dovnitř do objemu pevné fáze (absorpce) [35].

Látka, která je v pevné fázi se nazývá sorbent (někdy zvaný také jako substrát) Látka, která se hromadí na sorbentu, je označován jako sorbát (v kontextu čištění odpadních vod jde o polutant). Sorbované fáze mohou být látky v plynném či kapalném skupenství.

Při adsorpci je zvyšována koncentrace látek na fázovém rozhraní s pevnou látkou, protože při zachycení sorbátu na sorbentu je snížena povrchová energie. Což znamená že, sorbovaný stav je energeticky výhodnější.

Během adsorpčních procesů klesá koncentrace sorbátu v objemu plynu či kapaliny a roste na povrchu sorbentu. Když se koncentrace sorbátu přestane měnit, je tento stav označován jako rovnovážný. Znamená to, že sorbent dosáhl své sorpční kapacity: maximální množství sorbátu, které je možné na daný sorbent navázat za daných podmínek. Důležitým parametrem je změna koncentrace sorbátu v závislosti na čase neboli rychlost sorpčních procesů [35].

Mezi sorbentem a sorbátem působí přitažlivé síly. Jsou rozlišovány dva typy adsorpcí podle typu interakcí, které vznikají mezi sorbentem a sorbátem. První možnost je vznik pevných kratších, chemických vazeb mezi sorbentem a sorbátem což je označováno jako chemisorpce čili chemická adsorpce. Druhou možností je vznik slabších, dosahem delších fyzikálních interakcí tzv. fyzikální sorpce či fyzisorpce.

**Chemisorpce** – jedná se o specifickou adsorpci, při které jsou molekuly adsorbátu k povrchu adsorbentu vázané chemickou vazbou, často kovalentní. Uplatněné síly jsou tedy pevnější, stabilnější a kratší než v případě fyzikální adsorpce. Na povrchu adsorbentu se může adsorbovat pouze jedna vrstva a je limitována počtem aktivních míst na povrchu sorbentu. Sorbát při chemisorpci může změnit strukturu, pokud je jiná konfigurace energeticky výhodnější. Jedná se o nevratnou reakci, z hlediska tepelné změny je reakce až na vzácné výjimky exotermní. Chemisorpce je pomalejší než fyzikální adsorpce. Rychlost chemisorpce však exponenciálně roste s teplotou [35].

Z hlediska čištění odpadních vod od organických polutantů je chemisorpce reakcí nežádoucí, kvůli nevratnosti procesu, která znemožňuje regeneraci sorbentu. Dalším problémem je i menší kapacita sorbentu, protože chemisorpce umožňuje vznik pouze jedné vrstvy.

**Fyzikální adsorpce** – jedná se o nespecifický proces, při kterém jsou sorbáty k povrchu sorbentu vázány slabšími fyzikálními silami, například silami Van der Waalsovými. Adsorbát si zachovává svou strukturu, a tím i chemickou identitu. Adsorpce není vázaná přímo na velikost povrchu sorbentu, neboť může dojít i k vícevrstevné adsorpci, protože Van der Waalsovy síly jsou většího dosahu, takže adsorpční kapacita může být vyšší než u chemisorpce. Díky vzniku i slabších interakcí jako jsou disperzní síly, dipólová interakce, může za určitých podmínek dojít k desorpci [35].

Popis adsorpce se liší dle povahy sorbátu, pokud je sorbátem iont, pak bude k opačně nabitému povrchu sorbentu přitahován elektrostatickými silami. Pokud je sorbátem neutrální molekula mají vliv buď síly fyzikální (Van der Waalsovy či disperzní síly) nebo vznikají chemické vazby. U organických molekul záleží na tvaru a na rozložení náboje [36].

Sorpční kapacita závisí na velikosti specifického povrchu sorbentu, takže jsou jako sorbenty používány pevné látky se složitější vnitřní strukturou například látky pórovité či vrstevnaté. Dalšími parametry jsou typ sorbentu a typ sorbátu. Platí pravidlo, že polární sorbent (silikagel, vrstevnaté silikáty, a jiné) adsorbuje polární látky jako voda, kationty kovů. Nepochární sorbenty například aktivní uhlí, či vhodně organicky modifikované vrstevnaté fylosilikáty jsou vhodné pro adsorpci nepolárních sloučenin, jako jsou uhlovodíky, či jejich nepolární deriváty.

### **Popis sorpčních dějů**

#### **Kinetika adsorpce**

Kinetiku adsorpce lze vyjádřit jako časový průběh děje, při kterém dochází k adsorpci látky rozpuštěné v roztoku při kontaktu s pevným adsorbentem. Adsorpce na snadno dostupném povrchu je v případě fyzikální adsorpce velmi rychlá. Rychlost chemisorpce je závislá na rychlosti chemické reakce, která vzniká mezi sorbentem a sorbátem. Rychlost chemických reakcí popisuje reakční kinetika [35, 37].

Obecně u sorpcí platí, že celý proces se řídí nejpomalejším krokem. Na výslednou rychlost sorpce mají pak vliv tyto jednotlivé kroky [35]:

- a) difuze k vnějšímu povrchu adsorbentu (vnější difuze),
- b) difuze póry k vlastnímu povrchu adsorbentu (vnitřní difuze),
- c) vlastní adsorpce.

Reakční rychlost je definována dvěma způsoby: jako míra příbytku produktů za čas či jako míra úbytku reaktantů za čas. Reakční rychlosti závisí na složení a teplotě reakční směsi. Na rychlost reakce má vliv i míchání a proudění tekutin.

Důležitým parametrem, ovlivňující reakční rychlost je řád chemické reakce. Jedná se o veličinu zahrnující vliv stechiometrie na průběh chemické reakce. Podle srážkové teorie má stechiometrie vliv na rychlost, má význam míry pravděpodobnosti srážek dostatečného množství molekul reaktantů pro uskutečnění reakce ve stechiometrickém poměru za čas. Čím větší pravděpodobnost srážek je, tím rychlejší je úbytek reaktantů. Což znamená vyšší rychlost chemické reakce [35].

Pro chemickou reakci:



Průměrná rychlost chemické reakce je definována jako:

$$\bar{v} = -\frac{1}{\nu_a} \frac{\Delta n_A}{\Delta t} = -\frac{1}{\nu_b} \frac{\Delta n_B}{\Delta t} = \frac{1}{\nu_c} \frac{\Delta n_C}{\Delta t} = \frac{1}{\nu_d} \frac{\Delta n_D}{\Delta t} \quad (2)$$

$n_A, n_B, n_C, n_D \dots$  molární množství látek A, B, C [mol]

$\Delta n_A \dots$  rozdíl počátečního a koncového molárního množství dané látky [mol]

$\Delta t \dots$  čas, za který změna látkového množství proběhla [s]

$\nu \dots$  stechiometrické koeficienty

Okamžitá reakční rychlost je definována jako malá změna látkové koncentrace za infinitezimálně malý časový úsek:

$$v = -\frac{1}{\nu_a} \frac{dn_A}{dt} = -\frac{1}{\nu_b} \frac{dn_B}{dt} = \frac{1}{\nu_c} \frac{dn_C}{dt} = \frac{1}{\nu_d} \frac{dn_D}{dt} \quad (3)$$

Jelikož definice molární koncentrace látky A:

$$c_A = \frac{n_A}{V} \quad (4)$$

Za předpokladu, že objem zůstává konstantní, je možné z rovnice objem vydělením odstranit. A lze vyjádřit rovnici reakční rychlosti pomocí okamžitých molárních koncentrací látek.

$$v = -\frac{1}{\nu_a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{\nu_b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{\nu_c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{\nu_d} \frac{d[D]}{dt} \quad (5)$$

Pro rychlost chemické reakce platí, pokud jsou reaktanty  $aA + bB \rightarrow$ :

$$v = k[A]^\alpha \cdot [B]^\beta \quad (6)$$

$k$ ...rychlostní konstanta závislá na teplotě  $k = k(T)$

$\alpha, \beta$ ...dílčí řád látky A, B (odpovídá stechiometrickým koeficientům jednotlivých prvků)

Celkový řád reakce je součet dílčích řádů reaktantů:

$$r = \alpha + \beta \quad (7)$$

Řád chemické reakce je experimentálně zjišťovaná veličina.

### Reakce nultého řádu

Reakce nultého řádu je podle formálního zápisu reakční kinetiky nezávislá na koncentraci reaktantů:

$$v = -k(T) \cdot [A]^0 \cdot t \quad (8)$$

$$v = -k(T) \quad (9)$$

Reaktantu A ubývá s časem nezávisle na koncentraci reaktantu. Příkladem může být degradace nestabilní molekuly.

### Reakce prvního řádu

Reakce prvního řádu je reakce, která závisí na koncentraci v první mocnině koncentrace. Toto platí pro reakce typu  $1A \rightarrow$

$$v = k(T) [A]^1 \quad (10)$$

### Reakce druhého řádu

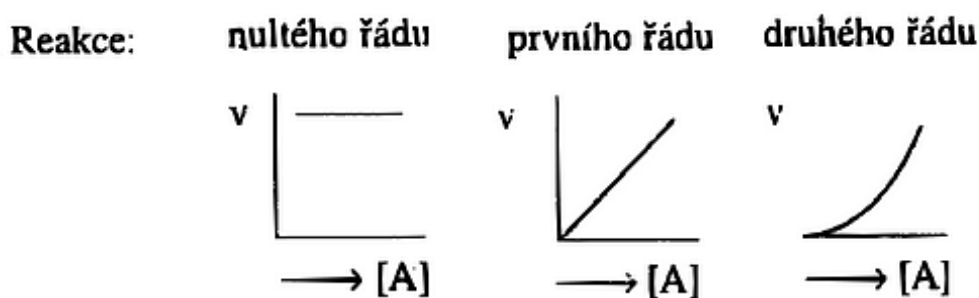
Pro reakce typu  $2A \rightarrow \dots$  platí, že je rychlost chemické reakce úměrná druhé mocnině okamžité koncentrace látky A.

$$v = k(T)[A]^2 \quad (11)$$

Pro reakce typu  $1A + 1B \rightarrow \dots$  platí, že je rychlost chemické reakce úměrná součinu rovnovážné koncentrace v první mocnině látek A a B.

$$v = k[A]^1[B]^1 \quad (12)$$

Na obrázku 3 jsou znázorněny závislosti rychlosti chemické reakce na koncentraci reaktantu pro reakce nultého, prvního a třetího řádu. Již z průběhu závislosti lze určit řád chemické reakce.



Obrázek 3: grafické znázornění závislosti reakční rychlosti na koncentraci převzato podle [34] (upraveno)

### Reakce n-tého řádu reakce a pseudo-n-tého řádu

Obecně lze řád reakcí v závislosti na stechiometrii reaktantů definovat jako reakci n-tého řádu. Jejich rychlost se řídí počtem reaktantů a jejich stechiometrií.



I když adsorpce není přímo chemickou reakcí, je její rychlost popisována formalismem kinetiky chemických reakcí s tím, že zjištěná rychlost je označována jako rychlost reakce pseudo-n-tého řádu. Zpravidla se jedná o reakce pseudo-prvního nebo pseudo-druhého řádu.

### **Adsorpční izotermy**

Pro návrh a optimalizaci adsorpčních modelů pro odstranění polutantů je nutný matematický model probíhajících dějů. Adsorpční modely, též izotermy, definují závislost adsorbovaného množství na rovnovážné koncentraci adsorbované látky v roztoku/plynu za konstantní teploty. Získané parametry dané adsorpční izotermy poskytují cenné informace o adsorpčním mechanismu, povrchových vlastnostech a stupně afinity adsorbátů k adsorbentům. V průběhu let byla navržena široká škála rovnovážných adsorpčních izoterm [38].

Pro popis adsorpce z roztoků se obvykle používá lineární, Freundlichova, či Langmuirova adsorpční izoterma, v případě velmi nízkých koncentrací adsorbátu je využívána lineární izoterma [35, 38].

### **Lineární izoterma**

Velká část adsorpčních procesů vykazuje přibližně lineární závislost. Lineární model je nejjednodušší aproximací pro popis adsorpčního děje, zpravidla při velmi nízkých počátečních koncentracích adsorbentu v (řádech mikromol na litr) adsorbátu v roztoku. Model je vyjádřen pomocí vzorce:

$$a = k \cdot c_r \quad (13)$$

$a$ ... množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu [ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ]

$c_r$ ...rovnovážná koncentrace látky v roztoku [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-3}$ ]

$k$ ...distribuční koeficient.

### **Freundlichova adsorpční izoterma**

Freundlichova adsorpční izoterma je nejstarším modelem, který předpokládá heterogenitu adsorpčních míst. Zahrnuje vliv tlaku a teploty na sorpční proces. Jedná se

o empirický model, kterým lze popsat vícevrstvou adsorpci s nerovnoměrným rozdělením adsorpčního tepla a různými afinitami sorbátu k heterogením povrchu sorbentu. Často je uplatňován při popisu také adsorpce organických sloučenin.

Adsorbované množství je sumarizací adsorpce na všech místech, přičemž silnější vazebná místa jsou obsazena jako první, dokud adsorpční energie není exponenciálně snížena po dokončení adsorpčního procesu. Freulichova adsorpční izoterma je vyjádřena vztahem:

$$a = k \cdot c_r^\delta$$

$a$ ... množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu [ $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ ]

$c_r$ ...rovnovážná koncentrace látky v roztoku [ $\text{mol} \cdot \text{l}^{-3}$ ]

$k$ ...distribuční koeficient

$\delta$ ... konstanta [ $0 < \delta < 1$ ], která popisuje míru heterogenity povrchu.

Za účelem výpočtu distribučního koeficientu a konstanty  $\delta$  lze použít logaritmický tvar izotermy.

Lineární izoterma je v podstatě speciální případ Freundlichovy adsorpční izotermy. Čím víc se koeficient  $\delta$  blíží k jedné, tím víc se závislost adsorbovaného množství na hmotnostní jednotku sorbentu blíží lineární závislosti. Je-li konstanta  $\delta$  rovná jedné, přechází Freundlichova adsorpční izoterma v izotermu lineární.

### **Langmuirova adsorpční izoterma**

Jedná se o fyzikální izotermu, původně odvozena pro adsorpci z plynů na pevnou fázi. Tradičně byla používána ke kvantifikaci a porovnání účinností různých sorbentů. Podstat této izotermy je založena na třech předpokladech [38, 39]:

1. Adsorpce nastává pouze v jedné vrstvě.
2. Na povrchu sorbentu je pouze určitý počet aktivních míst, všechna tato aktivní místa jsou rovnocenná. Povrch je jednotný (tj. povrch je dokonale hladký v mikroskopickém měřítku).
3. Schopnost molekuly adsorbovat se v daném místě je nezávislá na obsazení sousedních míst, adsorbované molekuly stéricky nezabraňují dalším molekulám v přilnutí

k povrchu. Neprobíhají žádné interakce mezi adsorbovanými molekulami. Všechny molekuly mají stejnou afinitu k sorbentu.

Pro určení množství adsorbované sorbentem Langmuirovou adsorpční izotermou popisuje vztah [40]:

$$a = a_{max} \frac{kc_r}{1 + bc_r} \quad (15)$$

$k$ ... množství adsorbované látky na jednotku hmotnosti adsorbentu [ $mol \cdot g^{-1}$ ]

$k_{max}$ ... maximální sorpční kapacita [ $mol \cdot g^{-1}$ ]

$c_r$ ... rovnovážná koncentrace látky v roztoku [ $mol \cdot l^{-3}$ ].

Pro jednoduchost matematického popisu se Langmuirova adsorpční izoterma často převádí na linearizovaný tvar.

## 2.3 Vermikulit

Pojmem vermikulit či skupina vermikulitů je označována skupina přírodních materiálů, které se v přírodě vyskytují jako šupinkovité agregáty (někdy se lze setkat i s velkými a dobře vyvinutými tabulkovitými krystaly). Jediným minerálem skupiny je vermikulit, který může mít trioktaedrickou nebo dioktaedrickou formu [8].

Vermikulity se často nachází společně s jinými minerály. Termín „vermikulit“ se často užívá i pro silikáty, které jsou složeny z velké části z vermikulitových vrstev, ale také ze smíšených vrstev. Kde se mohou vyskytovat vrstvy vermikulitu společně s různými fázemi hydro-slídy, jako například hydrobiotitu a hydroflogopitu a některých chloritan-vermikulitů, které je možné označovat jako komerční vermikulit [41].

Tvrdoost vermikulitu se pohybuje mezi 1–1,5 Mohsovy stupnice; hustota je obvykle mezi 2,3–2,7 g·cm<sup>-3</sup> a štěpnost je dokonalá s nepravidelným lomem [41].

### Struktura

Vermikulity jsou tedy vrstevnaté fylosilikáty patřící mezi křemičitanové (silikátové) struktury, které lze jen výjimečně považovat za soli křemičitých kyselin [42]. Základní stavební jednotkou křemičitanových struktur je **tetraedr** [SiO<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> [8, 41, 42].

Struktury vermikulitu se řadí mezi fylosilikáty s 2:1 uspořádáním vrstev, to znamená, že typ střídání vrstev je typu ABA, jedna oktaedrická síť je obklopena dvěma tetraedrickými. Mezi tetraedrickou a oktaedrickou sítí jsou kovalentní vazby. Toto uspořádání je označováno jako vrstva [41, 43].

Tetraedry jsou v rovině uspořádány v periodicky se opakujících útvarech, v ideálním případě se jedná o šestiúhelníky. V šestiúhelníku jsou tetraedry spojeny třemi vrcholy bazálních kyslíkových atomů a čtvrtý směřuje kolmo na rovinu sítě tetraedrů. Obecně se v tetragonálních sítích fylosilikátů mohou vyskytovat substituované tetraedry, což znamená, že centrální atom křemíku může být nahrazen jiným atomem. Ve strukturách se pak vyskytují tetraedry [AlO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> a [FeO<sub>4</sub>]<sup>5-</sup> [41, 43].

Tetraedrické sítě jsou v jílových minerálech střídány dalšími strukturními prvky, a to **oktaedry** [MA<sub>6</sub>]<sup>n-</sup>. V oktaedru [MA<sub>6</sub>]<sup>n-</sup> je centrálním atomem kationt kovu

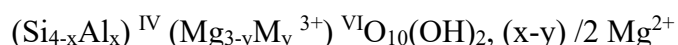
$M^{m+1}$ , kterým bývá nejčastěji  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ , dále se v centrální pozici mohou vyskytovat  $Li^+$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  a  $Ti^{4+}$ . Ve vrcholech oktaedru se pak nacházejí anionty  $A^{a2-}$ , které mohou být  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$ . Díky různým nábojům iontů obsažených v oktaedrických pozicích mohou oktaedry nést různé náboje [8, 43]. Oktaedry také tvoří dvojrozměrné sítě. Tyto sítě jsou spojeny sdílením aniontových rovin. Oktaedry se dotýkají nejen vrcholy, ale i polovinou stran. Výška oktaedrické sítě je dána vzdáleností aniontových rovin [41].

Oktaedrické a tetraedrické vrstvy jsou spojeny slabšími vazebnými interakcemi (vodíkové můstky, Van der Waalsovy síly a skupinami kationů s koordinační sférou). Společně pak tvoří základní stavební jednotku struktury vermikulitu.

Jako **mezivrství** se označuje prostor mezi dvěma vrstvami a **mezivrstevní materiál** je chápán jako soubor iontů, atomů nebo jejich hydratovaných forem, koordinačních polyedrů a jejich sítí umístěných v mezivrství (WEISS, 2005) [41]. V mezivrství díky slabším interakcím mnohem snadněji probíhají procesy jako je iontová výměna či sorpce. Mezivrstevná vzdálenost je charakteristickým a zároveň důležitým parametrem vermikulitu.

Na obrázku 4 je zobrazena a popsána obecná struktura vermikulitu. Vnější povrch vrstev tvoří roviny kyslíkových atomů, které jsou zobrazeny červeně. V centrálních pozicích tetraedrů jsou křemičité atomy zaznačeny žlutou barvou. V centrální pozici oktaedrů se většinou vyskytují hořčičnaté ionty zaznačeny zelenou barvou. V mezivrství se vyskytují vyměnitelné kationty s koordinační sférou molekul vody.

Vermikulit má obecný chemický vzorec [8, 44]:

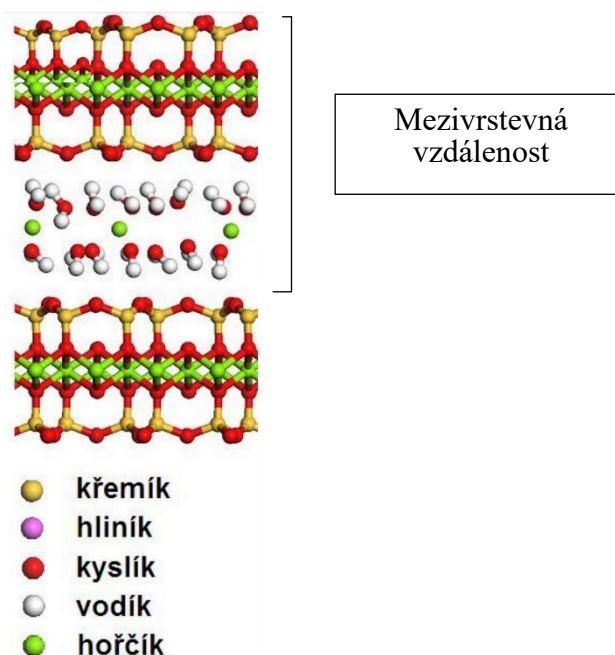


kde prvky v první kulaté závorce představují kationy v centrálních pozicích tetraedrické sítě, prvky ve druhé kulaté závorce představují kationy centrálních pozic oktaedrické sítě a prvky ve čtvrté závorce představují výměnné kationy v mezivrství. Obsah vyměnitelných kationtů se může lišit v závislosti na mnoha parametrech. U přírodních vermikulitů je nejčastějším mezivrstevným výměnným kationem  $Mg^{2+}$ , jehož obsah může být zastoupen také  $K^+$ ,  $Li^+$ ,  $Ca^{2+}$  a dalšími prvky [8].

<sup>1</sup>  $m$  je náboj konkrétního kationtu

<sup>2</sup>  $a$  je náboj konkrétního aniontu

Na obrázku 4 je model obecného schématu vermikulitu. Jednotlivé vermikulity se liší substituujícími atomy v centrálních pozicích oktaedrů a tetraedrů. Míra substituce těchto substituujících atomů je charakteristická pro typ vermikulitu a určuje se XRFS analýzou. Vyměnitelné ionty v mezivrstvách se liší podle prostředí, ve kterém vermikulit vznikl.



Obrázek 4 Obecné schéma vrstev vermikulitu s hydratovanými kationty v mezivrstvách

### Vlastnosti vermikulitu

Vermikulit se vyznačuje vrstevnatou strukturou, díky které má velký specifický povrch. Povrch může dosahovat 750 až 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Podstatnou část specifického povrchu tvoří vnitřní povrch, který je až čtyřikrát větší než vnější. Do vnitřního povrchu se zahrnuje povrch dutin (kavit), tak i povrch vrstev a povrch jednotlivých krystalů.

Významnou vlastností vermikulitu je, že vrstvy nesou malý záporný náboj pohybující se v intervalu 0,6-0,9 na vzorcovou jednotku. Celkový náboj na vrstvách je součtem lokalizovaného a permanentního náboje. Lokalizovaný náboj je variabilní náboj a závisí na pH, vzniká poruchami vazeb a na hranách vrstev. Na celkovém náboji se podílí asi 20 % (Anderson a Sposito, 1991 sec cit in Valášková, 2014). Permanentní záporný náboj na vrstvách je způsoben izomorfní substitucí v centrálních tetraedrických a oktaedrických pozicích kationty s různou mocností. Záporně nabitě vrstvy a hrany zrn vrstevného fylosilikátu interagují s kationty v okolí vrstevnatého fylosilikátu, tak, že jsou přitahovány elektrostatickými silami [8, 41].

Záporně nabitě vrstvy způsobují interakci mezi okolními kationty a vrstvami. Vrstevnaté fylosilikáty, do kterých vermikulit patří, se vyznačují pevnou a stabilní strukturou vrstev, mnohem snadněji se mění obsah mezivrství, kde jsou kationty a voda vázány slabšími interakcemi. Kationty jsou do mezivrství přitahovány, kde jsou vázány elektrostatickými silami. Elektrostatické síly se řadí mezi slabší interakce, což znamená, že je možno tyto kationty vyměňovat s okolím na základě koncentračního spádu. Tato schopnost se nazývá **kationtová výměnná kapacita (cation exchange capacity, CEC)**. Vermikulit se vyznačuje afinitou k určitým kationtům a ty jsou přednostně adsorbovány a jsou obtížně vyměnitelné [8, 43].

Typickou vlastností vrstevnatých fylosilikátů s nábojem na vrstvách je bobtnavost, což je schopnost zvětšovat objem při přebytku vody v okolí, která je vázána do mezivrství a na povrchy krystalů. Díky velkému povrchu, schopnosti expandovat a zápornému náboji na vrstvách jsou sorpční vlastnosti u vermikulitů a smektitů výrazně lepší než u ostatních jílových minerálů [8].

### **Využití**

Vermikulit se používá ve sklářském průmyslu jako přísada do velmi tvrdých glazur, v rafineriích ropy jako filtrační materiál, dále se také využívá k výrobě tepelných, hlukových protipožárních izolací, střešních krytin, ochranný povrch ingotů a podobně. V dolech se používá vermikulitový beton, pro zabezpečení stropů tunelů [8, 41].

## 2.4 Modifikace vermikulitu pro použití sorbentu

Vermikulit je materiál, který lze modifikovat pro zlepšení sorpčních vlastností. Vliv na sorpční vlastnosti sorbentů má i velikost specifického povrchu, takže před použitím bývá vermikulit obvykle vysušen, pomlet a prosítován, k získání definované velikostní frakce práškového materiálu [8].

Významnou metodou úpravy je **interkalace**. Jedná se o proces, při kterém je záměrně změněn obsah mezivrstev vermikulitu. Obecně u fylosilikátů, je to proces pronikání atomů, iontů i sloučenin (hostů) do prostoru mezi vrstvami (do hostitelské struktury). Mezi hostem a hostitelem či dochází k vytvoření slabších vazebných interakcí [8].

Po interkalaci se mění fyzikální i chemické vlastnosti dle materiálu, který byl do mezivrstev interkalován. Jsou rozlišovány dva typy modifikace mezivrstevného prostoru, a to se změnou veškerého obsahu mezivrstev (všechny přirozeně nacházející se kationty nacházející se v mezivrstev jsou nahrazeny vybraným kationtem a tím je připravena monoionní forma daného vrstevnatého fylosilikátu), či může být pouze částečná, kdy je úmyslně zvyšována koncentrace některých výměnných iontů tak, aby jejich výsledný obsah byl menší, než je CEC. [43].

Stupeň interkalace se hodnotí pomocí rentgenové difrakční analýzy. Interkalované ionty/molekuly mají různý iontový poloměr nebo velikost molekuly. Úspěšnost interkalace je hodnocena změnou mezivrstevné vzdálenosti. Změna je podmíněna velikostí interkalovaného iontu/molekuly a jejím uložením v mezivrstev [8].

Rozložení těchto molekul v mezivrstev bývá upřesněno molekulárním modelováním, které ukáže, jak probíhá orientace hosta vzhledem k fylosilikátové vrstvě. Většina interkalovaných molekul tvoří dvě řady, které mohou být k sobě různě orientovány, např. zrcadlově. Důležitou úlohu ve výsledné orientaci hosta má náboj interkalované molekuly její struktura[17].

Interkalace může probíhat v pokojových teplotách, či za vyšších teplot, při různých tlacích, případně i v mikrovlnném poli. Před reakcí musí být vrstevnatý fylosilikát práškový. Do mezivrstevného prostoru difundují molekuly nebo ionty z roztoku nebo z plynné fáze.

Interkalované jíly se využívají jako selektivní adsorbenty, léčiva, nosiče opticky aktivních látek, či jako antibakteriální látky [45].



## **Modifikace pro sorpci organických látek**

Vermikulit je přírodním sorbentem iontů prvků, které se vyskytují ve formě kationtů, protože jsou přitahovány záporně nabitým povrchem vrstev a povrchem krystalů. Z čehož plyne, že vermikulit vykazuje dobré sorpční vlastnosti kladně nabitých částic, avšak vykazuje velmi malou afinitu k neutrálním molekulám.

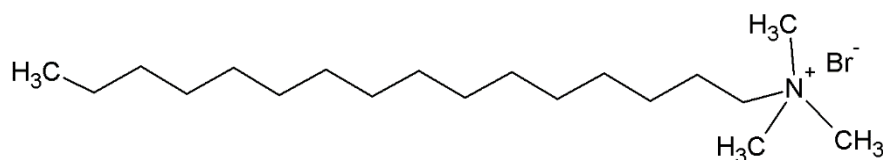
Použití vermikulitu jako sorbentu nabitých částic se ukázalo jako efektivní, na rozdíl od neutrálních sloučenin. Organické sloučeniny se dostaly do popředí jako závažné polutanty, a tak se začalo s hledáním vhodného sorbentu. Vermikulit však vykazoval jen malou skoro žádnou sorpční vlastnosti organických látek, důvodem je polární charakter vazeb ve struktuře. U organických kationtů, je afinita k vermikulitu výrazně větší, natolik že lze interkalací připravit organickými kationty modifikované formy vermikulitu – organovermikulity.

Pro charakterizaci organovermikulitů jsou využívána rentgenová fluorescenční spektrometrie, rentgenová difrakční analýza, infračervená spektrometrie, nukleární magnetická resonance, diferenční termická analýza, plynová chromatografie. Uvedené metody jsou používány k poskytnutí informace o typech vazeb, o molekulových interakcích v mezivrstevném prostoru, o povaze reakcí probíhajících na povrchu jílových minerálů a o mechanismu interakcí se silikátovým povrchem, residuální vodou a také mezi molekulami samotnými [41, 43]. Pro vizualizaci a lepší predikci chování organovermikulitu je možné pomocí molekulového modelování vytvořit model uložení organických molekul v mezivrstevu.

Organovermikulity lze použít jako sorbent pro organické sloučeniny jako jsou fenol nebo naftalen. Tato interkalovaná molekula má kladně nabitý konec (organický kationt), na který je navázán dlouhý alifatický řetězec. Kladně nabitý konec je elektrostatickou silou přitahován k zápornému náboji vrstvy [46, 47].

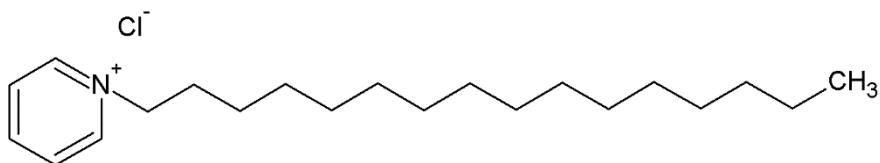
Použitím vhodných metod úpravy lze připravit různě modifikované organofilní vrstevnaté fylosilikáty. Příkladem možných připravených organovermikulitů jsou benzyltrimethylamoniové (BTMA), tetrabutylamoniové (TBA) a tetramethylamoniové (TMA) kationty [16], další možností jsou gemini surfaktanty [46, 48, 49]. Které byly použity jako sorbenty pro různé organické polutanty v mnoha vědeckých článcích.

Dalším příkladem kationtů, kterými je vhodné modifikovat vermikulit pro použití jako sorbent organických polutantů, které byly použity v experimentální části jsou hexadecyltrimethylammonium bromid (systémově N-cetyl-N'N'N-trimethylammonium bromid), dále označovaný jako HDTMA. Struktura molekuly je znázorněna na obrázku 5.



*Obrázek 5: schéma molekuly hexadecyltrimethylammonium bromidu*

Dalším organickým kationtem používaným pro přípravu organicky modifikovaného fylosilikátu je hexadecylpyridinium chlorid, dále označován HDP. Struktura je znázorněna na obrázku 6.



*Obrázek 6 schéma molekuly hexadecylpyridinium chloridu*

Účinnost odstraňování polutantů organojíly závisí na mnoha faktorech: typ polutantu, typu použitého vrstevného fylosilikátu a na způsobu jeho modifikace. Některé modifikace mají velmi nízkou účinnost pro určitý typ polutantu. Důvodem, proč je nutná optimalizace, je že se ve vodách vyskytují různé polutanty, ve velké škále koncentrací, tyto polutanty navíc mohou různě spolu interagovat. Proto je nutné připravit mnoho různých typů sorbentu s různými vlastnostmi teprve je možné určit vhodný typ sorbentu pro konkrétních případech.

Organicky modifikované vrstevnaté fylosilikáty se ukazují jako sorbenty s velkým potenciálem, protože nevznikají škodlivé meziprodukty při jejich modifikaci, jsou biokompatibilní, lze je regenerovat a jsou levnější než současně používané komerční sorbenty [27, 50].

### **Další možné modifikace organovermikulitu**

Specifickou metodou úpravy lze také získat novou vlastnost organovermikulitu, umožní efektivnější použití jako sorbentu. Například je možná modifikace magnetickými oxidy železa, čímž se stane organovermikulit magnetickým. Tato vlastnost umožní snadnější separaci od čištěné kapaliny po sorpci. Tato úprava byla provedena v experimentální části diplomové práce.

### 3 Praktická část

V praktické části byl připraven sorbent je kompozit s fylosilikátovou maticí na bázi vermikulitu. Tento materiál byl použit pro adsorpci fenolu a naftalenu metodou vsádkové adsorpce.

Vermikulit byl modifikován dvěma různými organickými hexadecylamoniovými (obrázek 5) a hexadecypyridiniovými (obrázek 6). kationty. Dalším krokem byla příprava magneticky modifikované formy HDTMA vermikulitu. Připravené sorbenty byly charakterizovány a byly provedeny a zhodnoceny adsorpční experimenty.

Před použitím byly provedeny úpravy, pro snadnější modifikaci. Vysušený vermikulit byl prosítován, z tohoto materiálu byla připravena monoionní sodná forma vermikulitu.

Sodná forma vermikulitu byla použita jako výchozí materiál pro další úpravy. Z Na formy byly připraveny dvě organicky modifikované formy vermikulitu. Následujícím krokem byla příprava magneticky modifikované formy HDTMA vermikulitu.

Modifikované formy vermikulitu jsou použity jako sorbenty při odstraňování fenolu a naftalenu jako zástupců skupin běžných organických polutantů z vodných roztoků. Byly porovnávány účinnosti jednotlivých modifikovaných forem za účelem určení vyhodnocení jejich sorpční účinnosti. Obsah polutantu po sorpci byl určen pomocí chromatografických metod za použití metody kalibrační křivky a vnitřního standartu.

### 3.1 Použité materiály a přístroje

Pro realizaci experimentální části byla použita řada materiálů a chemických látek o definované čistotě:

- Vermikulit Palabora (Ver) (Jižní Afrika)
- Chlorid sodný (NaCl) CHEMAPOL p.a.
- Hexadecyltrimethylamonium bromid (HDTMA) Merck pro syntézy čistota <98%
- Hexadecylpyridium chlorid monohydrát (HDP) Merck
- Dusičnan stříbrný ( $\text{AgNO}_3$ )
- Chlorid barnatý, roztok
- Heptahydrát síranu železnatého o čistotě 99,2 hm. %, Mach chemikálie s.r.o.
- Hydroxid sodný o čistotě 98 hm. %, Mach chemikálie s.r.o.
- Dihydrát chloridu barnatého (p.a.), Mach chemikálie s.r.o.
- Dichroman draselný o čistotě 99,5 %, Lach: ner s.r.o.
- Kyselina dusičná 65 % (p.a.), Lach chemikálie s.r.o.
- Kyselina fluorovodíková 40 % (p.a.), Mach chemikálie s.r.o.
- Kyselina chlorovodíková 36 % (p.a.), Mach chemikálie s.r.o.
- Peroxid vodíku (p.a) 30 %, Mach chemikálie s.r.o.
- Kyselina boritá (p.a), Lach: ner s.r.o.
- Dusičnan kademnatý (p.a.)
- Dimethylsulfoxan
- Demineralizovaná voda MILLIPORE Milli-Q Advantage A10

Příprava a charakterizace vstupního vermikulitu a připravených modifikovaných forem vermikulitu byla provedena za pomoci následujících přístrojů a zařízení:

- Analytické váhy Tecator 6110 BALANCE
- Odstředivka Rotina 420, Hettich Zentrifugen
- XRD X-ray diffractometer Rigaku Ultima IV (nastavení: reflexní mód, Bragg-Brentanovo uspořádání,  $\text{CuK}\alpha_1$  záření) měření proběhlo v okolní atmosféře za konstantních podmínek (40 V a 40 mA)
- Rentgenový fluorescenční spektrometr SPECTRO XEPOS, firmy Spectro s.r.o. (Německo).

- Atomový emisní spektrometr s indukčně vázanou plazmou SPECTRO ARCOS firmy Spectro s.r.o. (Německo).
- Laboratorní pec LAC LH 15/13
- Generátor inertního dusíku NM32LA Peak scientific instruments
- Analýza fázového uhlíku, typ RC 612, LECO s infračerveným detektorem
- Plynový chromatograf GC/MS Agilent GC systém 7890 A a MS detektor 5975 C, firmy Agilent Technologies (USA).

Nejvýznamnější analytické přístroje jsou detailněji popsány v dalším textu.

### 3.2 Příprava sorbentu

V experimentální části byl použitý vermikulit pocházející z oblasti Palabora (Jižní Afrika) v provincii Limpopo. Vermikulit byl dodán firmou GRENA a.s. Jedná se o komerční vermikulit obsahující příměs hydrobiotitu. Chemický vzorec vermikulitu byl vypočten na základě výsledků měření rentgenovou fluorescenční spektrometrií (XRFS). Použitý vermikulit Palabora má chemický vzorec  $(\text{Si}_{3.18} \text{Al}_{0.79}\text{Fe}^{3+}_{0.03}) (\text{Fe}^{3+}_{0.20}\text{Fe}^{2+}_{0.08} \text{Mg}_{2.70}) (\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.02}\text{Ca}_{0.09})_{0.22} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  [44]. Kationová výměnná kapacita (CEC) vermikulitu byla stanovena za použití vícenásobného sycení vermikulitu roztokem  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ .

#### Mechanická úprava vermikulitu

Před použitím byl vermikulit vysušen, pomlet a prosítován na frakci  $\leq 40\mu\text{m}$ . Z takto upraveného vermikulitu byla připravena tzv. monoionní sodná forma, kdy byly původní mezivrstevné kationy vyměněny za kationy  $\text{Na}^+$ .

#### Příprava monoionní formy

V prvním kroku experimentální části byla připravena monoionní forma, jako základ pro další úpravy. Byl vybrán vhodný ion, kterým byl následně vermikulit modifikován, tímto iontem byl  $\text{Na}^+$ . Postup přípravy byl následující:

Pro úpravu 300 g Ver byl použito přibližně 1,5 l roztoku  $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  NaCl (p.a.). Vermikulit byl smíchán s  $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  roztokem NaCl, při  $80^\circ\text{C}$  intenzívně mechanickým míchadlem míchán po dobu 3 hodin a směs následně stála po dobu 16 hodin při laboratorní teplotě. Následně byla suspenze odstředěna (Odstředivka Rotina 420, Hettich Zentrifugen) a vymývána destilovanou vodou, dokud indikátor  $\text{AgNO}_3$  1 % roztok nepřestal tvořit bílou sraženinu.

#### Příprava organicky modifikovaného vermikulitu

Modifikace organickými kationty s dlouhým alifatickým řetězcem byla provedena za účelem přípravy organofilní formy vermikulitu pro sorpci organického polutantu.

Pro přípravu organofilního vermikulitu byla použita připravená monoionní sodná forma. Použité poměry Na-Ver s organickou fází uvedené v tabulce 1. Tyto poměry vycházely z požadavku vyměnit pouze 50 %  $\text{Na}^+$  iontů. Tyto navážky odpovídají 50 -ti% změřené CEC použitého vermikulitu.

**Tabulka 1:** Použité poměry Na-Ver a organického kationtu

| Typ organického kationtu | Navážka organické ho kationtu | Navážka vermikulitu |
|--------------------------|-------------------------------|---------------------|
| HDTMA                    | 29,1 g                        | 100 g               |
| HDP                      | 30,7 g                        | 100 g               |

K naváženému množství HDTMA a HDP bylo přidáno přibližně 200 ml destilované vody. Tato suspenze byla za stálého míchání zahřívána na 80 °C. Po úplném rozpuštění veškeré pevné fáze v suspenzi. Bylo do roztoku přidáváno po malých množstvích Na-Ver za stálého míchání při konstantní teplotě 80 °C. Po přidání veškerého vermikulitu byla suspenze neustále udržována na teplotě 80 °C a magnetickým míchadlem míchána po dobu tří hodin a nechána ustát při laboratorní teplotě po dobu 16 hodin. Poté byla suspenze zfiltrována přes filtrační papír, kde byla ponechána k vysušení za laboratorní teploty.

Následně byl celý proces opakován. Byla rozpuštěna stejná navážka organického kationtu ve vodě, k ní byl přidán vysušený vermikulit z filtračního papíru, míchán za teploty 80 °C a následně byla suspenze odstředěna (Odstředivka Rotina 420, Hettich Zentrifugen) a vymývána destilovanou vodou, dokud filtrát reagoval s jednocentním roztokem  $\text{AgNO}_3$  za vzniku bíložluté či bílé sraženiny chloridu či bromidu stříbrného.

### **Příprava magneticky modifikované formy vermikulitu**

Příprava magnetického vrstevnatého materiálu byla provedena postupem praktikovaným v několika publikacích [9, 10, 51], ve kterých bylo potvrzeno, že postup umožňuje vytvořit materiál, který se chová magneticky v makroskopickém měřítku.

#### Postup přípravy suspenze oxidů železa

Za účelem přípravy suspenze oxidů železa bylo naváženo 0,8 g heptahydrátu síranu železnatého na laboratorních vahách (ADVENTURER Pro). K navážce bylo přidáno asi 100 ml deionizované vody. Po rozpuštění byl do roztoku za stálého míchání přidáván po kapkách roztok 20 % NaOH, za současného měření pH (pH metrem GRYF 158). Po dosažení pH 11,5, bylo přidávání roztoku NaOH ukončeno a vzniklá suspenze byla podrobena působení mikrovlnného záření v mikrovlnné troubě (CWR.TECH,



výkon:1200 W, frekvence: 2450 MHz) po dobu 10 minut při nastavení plného výkonu. Po uplynutí stanovené doby byla na dně kádinky černá sraženina. Kapalina nad touto sraženinou byla opakovaně dekantována deionizovanou vodou (asi 100 ml). Vždy po přidání deionizované vody byla provedena kapková zkouška na obsah síranových iontů roztokem 1 % chloridu barnatého. Celý tento proces byl několikrát opakován do doby, dokud zkouška na obsah síranových iontů byla negativní.

#### Příprava magneticky modifikovaného organovermikulitu

Připravená suspenze zbavena síranových iontů byla použita k přípravě magnetické modifikace vrstevného fylosilikátu tak, že byly odváženy 2 g organovermikulitu, které byly přidány do suspenze oxidů železa a skleněnou tyčinkou míchány asi po dobu 15 minut. Poté byly ponechány při laboratorní teplotě. Po 24 hodinách byla suspenze zfiltrována přes filtr (PRAGOPOR 8, PRAGOCHEMA spol.). Výsledný produkt byl vysušen volně na vzduchu při laboratorní teplotě.

### 3.3 Použité metody charakterizace připraveného sorbentu

Připravené materiály byly průběžně charakterizovány, aby bylo dosaženo požadovaných vlastností sorbentů. Následně byly provedeny sorpční experimenty.

#### Stanovení iontovýměnné kapacity (CEC)

Metoda na stanovení iontovýměnné kapacity je založena na úplném nasycení daného vrstevného fylosilikátu určitým kationtem. V tomto případě byly použity kademnaté ionty. Tyto ionty byly opakovaně zaváděny do mezivrsteví vermikulitu opakovaným smísením s roztokem  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ . Suspenze byla třepána po dobu 20 minut a poté odstředěna v odstředivce při rychlosti  $4000 \text{ ot} \cdot \text{min}^{-1}$  po dobu 20 minut. Tento proces byl pětikrát opakován. Vysušený vermikulit je smíchán s roztokem  $\text{HNO}_3$  o koncentraci  $2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a třepán po dobu 24 hodin. Po filtraci bylo stanoveno množství uvolněných kademnatých iontů pomocí atomové absorpční spektrometrie [16, 44].

#### Rentgenová difrakční analýza

Rentgenová difrakční analýza je metoda založená na interakci rentgenového záření s pevnou látkou. Rentgenové záření je pronikavé záření, které má vlnovou délku v podobných velikostech jako meziatomové vzdálenosti v krystalické mřížce, což způsobuje difrakci rentgenového záření na krystalografických rovinách. Detekce difraktovaného záření umožňuje provádět kvalitativní fázovou analýzu. Na základě intenzity difraktovaných paprsků lze provést i kvantativní analýzu [52].

U vrstevnatých fylosilikátů je nejdůležitější bazální reflexe, která má na záznamech z rentgenové difrakční analýzy nejvyšší intenzitu, má význam vzdálenosti vrstev [8].

Vzdálenost mezi vrstvami se mění podle obsahu mezivrsteví, takže pokud je provedena interakalace tak se její úspěšnost hodnotí podle změny mezivrstevní vzdálenosti. Pokud dojde k úplnému zániku píku na původním úhlu  $2\theta$ , tak došlo k úplné interkalaci veškerého vrstevného fylosilikátu a tím ke vzniku amorfni struktury [8, 41].

Míra o kolik se změnila mezivrstevní vzdálenost závisí na obsahu vody v mezivrsteví a uložení molekul v mezivrsteví. Tato skutečnost má velký význam zejména u velkých molekul, jako jsou molekuly s dlouhými alifatickými řetězci. Jejich uložení je závislé na rozložení náboje, vrstvy jsou nabitě záporně takže kladně nabitě konce se orientují k vrstvám, zatím co alifatické řetězce tvoří hydrofobní fázi, které může interagovat

s organickými polutanty [8]. Pro přiblížení způsobu uložení interagovaných molekul v mezivrstvě je možné připravit model pomocí molekulárního modelování.

### **Vytvoření modelů vermikulitu molekulárním modelováním**

V programu materials Studio byly vytvořeny modely uložení interkalovaných molekul následujícím postupem: byl vložen obecný model vermikulitu vytvořen podle obecného krystalochemického vzorce. Do modelu byly vloženy substituční atomy dalších kovů na centrální tetraedrické a oktaedrické pozice podle změřeného krystalochemického vzorce, ke každému atomu byl přiřazen formální náboj

Celkový náboj struktury byl vypočítán metodou QEq. Po vložení interkalovaných atomů v různém poměru organických a sodných kationtů byla provedena geometrická optimalizace modelu. Podstata geometrické optimalizace hledání minima energie, a tím i nejpravděpodobnější uspořádání.

Pro zaručení správnosti modelu byly zafixovány strany a, b a úhel  $\gamma$ , čímž bylo zajištěno, že se bude měnit pouze mezirovinná vzdálenost, a ne parametry vrstev. Následně byla pomocí modulu reflex modelován záznam z rentgenové difrakční analýzy, který byl porovnán se změřenými daty XRD.

### **Analýza fázového uhlíku**

Analýza obsahu fázového uhlíku byla provedena za použití analyzátoru fázového uhlíku LECO RC612. Je stanovován obsah uhlíku a vodíku přítomných v různých organických i anorganických materiálech a rozlišuje i přítomnost organické a anorganické fáze uhlíku ve vzorku.

Princip této metody spočívá v zahřívání pevného vzorku v kyslíkové atmosféře při vhodně zvoleném programu změn teploty. Je stanoveno množství uvolňujícího se  $\text{CO}_2$  pomocí infračerveného detektoru.

Vrstevnaté fylosilikáty jsou anorganické materiály, ve kterých se běžně nevyskytuje žádný organicky vázaný uhlík. Při interkalaci organickými kationty dochází k vytvoření organické fáze, kterou lze identifikovat metodou XRD jako posun bazální reflexe vrstevnatého silikátu směrem k menším číslům, avšak nenese žádnou informaci, kolik a v jaké míře jsou organické molekuly navázané na povrchu krystalů a na hranách vrstev.

Analýza fázového uhlíku dává informaci o celkovém obsahu organické fáze v objemu vzorku.

### **Titrační stanovení dvoumocného železa**

Po vyhodnocení úspěšnosti modifikace vermikulitu magnetickými oxidy železa bylo v původním i magneticky modifikovaném vermikulitu provedeno stanovení dvoumocného železa. Stanovení dvoumocného železa bylo provedeno titrační metodou dle normy ČSN 72 202041 část 11 [53]. Tato norma se týká stanovení dvoumocného železa ve struskách. Bylo dokázáno, že tento postup platí i pro vrstevnaté fylosilikáty ověřením Mosbauerovou spektroskopií [53].

Podstatou stanovení je rozložení stanovovaného materiálu v kyselině chlorovodíkové za přídavku kyseliny fluorovodíkové v atmosféře oxidu uhličitého. Po přidání kyseliny borité byl dichroman draselný titrován do roztoku s rozpuštěným vzorkem. Jako indikátor byl použit dimethylsulfonan, který byl přidán do roztoku s kyselinou boritou.

Dle rovnice (16) uvedené v normě ČSN 72 202041 část 11, pro výpočet hmotnostní zlomek oxidu železnatého, následně tato hodnota byla přepočtena na železo podle vztahu:

$$w_3 = \frac{V_m \cdot 0,007185}{m_n} \cdot 100\% \quad (16)$$

$w_3$ ...hmotnostní zlomek oxidu železnatého ve vzorku [hm. %]

$V_m$ ...objem titračního činidla [ml]

$m_n$ ... hmotnost navážky vzorku [g]

### **Stanovení celkového obsahu Fe**

Stanovení celkového železa v organicky i magneticky modifikované formě HDTMA vermikulitu bylo provedeno následovně. Vzorek byl navážen a byl odkuřován s HF, s HNO<sub>3</sub> a H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Reakční směs byla zahřívána pod refluxem s HCl. Po ukončení rozkladu byl získaný roztok po ochlazení kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 50 ml. Po doplnění deionizovanou vodou byl v roztok stanoven obsah celkového železa metodu

AES-ICP (SPECTRO ARCOS, Německo) viz níže. Při stanovení byl dodržován standardní operační postup OAA-01-05, jehož spolehlivost byla ověřena pro silikátovou matici [54].

**Atomová emisní spektroskopie s indukčně vázanou plazmou (AES-ICP).** Jedná se o analytickou metodu, která umožňuje stanovit koncentraci prvku v kapalném vzorku. Při měření je vzorek atomizován a následně excitován pomocí indukčně vázané plazmy (ICP)[9].

Nejdůležitější součástí ICP je vysokofrekvenční cívka, kterou protéká velký elektrický proud. Cívka indukuje velké elektromagnetické pole, díky kterému vzniká plazma z inertního plynu (v tomto případě argonu) o vysoké teplotě. Působením plazmy na vzorek je vzorek atomizován a excitován. Argon je zde využíván i jako nosný plyn, který vnáší vzorek do plazmatu [55].

Elektrony ve valenční vrstvě stanovovaného atomu získají velkou energii z plazmatu a přechází do excitovaného stavu. Excitovaný stav není pro energeticky výhodný, proto se elektron vrací na původní energetickou hladinu, při přechodu emitují energii ve formě elektromagnetického záření. Emitovaná energie se rovná rozdílu energetických excitovaného a původního stavu, který je charakteristický pro každý prvek. Elektromagnetické záření je následně monochromatizováno, detekováno a kvantifikováno.

Metodou kalibrační křivky byla provedena kvalitativní analýza obsahu celkového železa.

### **Plynová chromatografie s hmotnostní spektroskopií**

Plynová chromatografie je separační metoda, která na základě rozdílných vlastností rozděluje vzorek na jednotlivé složky. Pohyblivou fází je plyn v tomto případě hélium, které unáší plynný vzorek přes kolonu, na které probíhá separace na základě rozdílných vlastností různých složek vzorku. Poté jsou separované složky vzorku vneseny do detektoru. Jako detektor byl použit hmotnostní spektrometr.

Kombinace plynové chromatografie s hmotnostní spektrometrií GC/MS je velmi účinná měřicí technika umožňující získat hmotnostní spektra jednotlivých látek po chromatografické separaci, nebo lze hmotnostní spektrometr nastavit, aby sledoval pouze jeden určitý fragment molekuly s velmi vysokou přesností a větší rychlostí měření.

Hmotnostní spektrometr se skládá ze tří základních částí. V první části dochází k převedení molekul na ionty (iontový zdroj), v druhé části nastává rozdělení těchto iontů podle jejich poměru hmotnosti a náboje ( $m/z$ ) (hmotnostní analyzátor) a ve třetí části jsou detekovány relativní intenzity jednotlivých iontů (detektor). Výstupem z hmotnostního spektrometru je hmotnostní spektrum dané látky, které představuje závislost intenzity iontového proudu na hodnotě poměru hmotnosti k náboji.

Určení koncentrace organických polutantů po sorpci bylo provedeno metodou kalibrační křivky, což je metoda, při níž se připraví řada roztoků o známých koncentracích a změří se odezva detektoru. Tato závislost se proloží křivkou, z jejíž rovnice jsou vypočítány obsahy látky ve vzorku.

Pro zajištění spolehlivosti měření bylo měření provedeno metodou vnitřního standardu. To znamená, že před měřením byl přidán roztok stabilní látky o známé koncentrace polutantu, podle poměru těchto dvou píků, byly výsledky přepočítány a bylo tak zamezeno nepřesnostem vzniklým během procesu chromatografické analýzy.

### **Metoda měření fenolu na GC/MS**

Měření bylo provedeno na plynovém chromatografu společnosti Agilent Technologies 7890 A s hmotnostním spektrometrem Agilent Technologies 5975 C inert XL MSD with triple axis detector, vzorky byla vstřikovány pomocí Agilent Technologies GC Sampler 80. Při analýze byla použita kolona DB-XLB 30 m x 0,25  $\mu\text{m}$  x 0,25 nm. Jako mobilní fáze bylo použito helium o průtoku 1 ml.min<sup>-1</sup>. Objem nástřiku vzorku byl 1  $\mu\text{l}$  technikou splitless. Pro analýzu byl použit teplotní program 40–280 °C s nárůstem 5 °C za minutu. Teplotní nastavení metody je uvedeno v tabulce 2.

**Tabulka 2:** teplotní nastavení GC/MS u metody měření fenolu

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| Teplota nástřiku         | 280 °C |
| Rozhraní mezi CG a MS    | 280 °C |
| Teplota iontového zdroje | 230 °C |
| Teplota kvadrupólu       | 150 °C |

## Metoda měření naftalenu na GC\MS

Koncentrace naftalenu byla stanovena na stejném typu plynového chromatografu jako u fenolu. Při analýze byla použita kolona DB-XLB 30 m x 0,25  $\mu$ m x 0,25 nm. Jako mobilní fáze bylo použito helium o průtoku 1 ml·min<sup>-1</sup>. Nástřik byl proveden splitless metodou na kolonu. Nástřik byl proveden pomocí headspace metody. Což je metoda, při které je vzorek 3 minuty třepán za teploty 60 °C po uplynutí času je odebráno 2,5 ml par nad kapalinou a přeneseny na kolonu. Měření bylo provedeno v módu SIM.

Jako vnitřní standard byl použit 4-bromoflourobenzen Detektor byl nastaven pouze na detekci důležitých sloučenin, a to vzorku a vnitřního standartu: u 4-bromoflourobenzenu byly sledovány 2 poměry hmotnosti ku náboji a to 174 m/z a 95 m/z, kde z je náboj iontu. U naftalenu byl detekován byl pík poměru 128 m/z. Teplotní nastavení GC/MS u metody měření naftalenu je uvedeno v tabulce 3.

**Tabulka 3:** teplotní nastavení GC/MS u metody měření naftalenu

|                          |        |
|--------------------------|--------|
| Teplota nástřiku         | 220 °C |
| Rozhraní mezi CG a MS    | 280 °C |
| Teplota iontového zdroje | 230 °C |
| Teplota kvadrupólu       | 150 °C |

### Teplotní program GC/MS

Při nástřiku byla teplota kolony udržována na 40 °C po dobu 5 minut, následně byla teplota zvyšována rychlostí 15 °C·min<sup>-1</sup> na teplotu 210 °C. Na této teplotě byla kolona udržována po dobu 30 sekund. Poté byla kolona ohřívána rychlostí 25 °C za minutu na 280 °C. Při této teplotě je vzorek vnášen do detektoru. Celý systém se následně pročistí a připraví se na další vzorek. Celá sekvence trvá asi 23 minut.

### 3.4 Určení sorpčních vlastností

Určení sorpčních vlastností bylo provedeno metodou vsádkové adsorpce, kdy byla do roztoku polutantů o známé koncentraci vložena zvolená navážka sorbentu a následně byla suspenze umístěna na rotační třepačku po určitou dobu.

Pro sorpční experimenty byl použit HDTMA-Ver a HDTMA-Ver-Fe a HDP-Ver. Sorbovanými látkami byly fenol a naftalen.

Do vzorkovnic o objemu 10 ml bylo naváženo cca 0,1 g modifikované formy vermikulitu, vody bylo přidáno definované množství roztoku jedné z adsorbovaných látek k suspenzi bylo přidáno určitý objem demineralizované vody, tak aby celkový objem byl 10 ml.

Protože rozpustnost naftalenu ve vodě není příliš vysoká, byl nejprve rozpuštěn v methanolu a následně ve vodě. Tímto postupem bylo dosaženo požadovaných počátečních koncentrací naftalenu ve vodném roztoku. Adsorpce probíhala po dobu 20 hodin za soustavného třepání v laboratorní mechanické třepačce. Po uplynutí této doby byly vzorky odstředěny rychlostí otáčení 2500 ot.min<sup>-1</sup> po dobu 5 minut.

Všechny experimenty byly provedeny duplicitně. Stanovení neadsorbované organické látky bylo u každého vzorku provedeno opakovaně. Přesné navážky jednotlivých vzorků a počáteční koncentrace naftalenu jsou uvedeny v tabulkách 6 až 9 příloze.

Pro stanovení neadsorbovaného zbytku v kapalně fázi, byla kapalná fáze upravena níže uvedeným postupem v závislosti na charakteru polutantu, který byl sorbován. Následně byla koncentrace polutantu po sorpci stanovena metodou GC/MS.

#### Extrakce fenolu

Pro extrakci fenolu z vodného roztoku byly použity dělicí nálevky o objemu 10 ml, do kterých bylo přidáno 2 ml odebraného vzorku po adsorpci. Z důvodů rozdílných acidobazických vlastností fenolu, který při nižším pH nedisociuje, je nutné před vlastní extrakcí upravit pH na hodnotu 2. Po úpravě pH byly přidány 2 ml dichlormethanu a směs byla intenzivně vytřepávána během 3 minut. Pro oddělení fází voda/dichlormethan byl po vytřepání vzorek ponechán 1 minutu ve stojanu. Poté byla organická fáze oddělena a jímána do předem připravené 2 ml zkumavky. Tento extrakt byl zakoncentrován pomocí proudu inertního dusíku na objem 1 ml, převeden do vialky a analyzován pomocí GC/MS.



### **Stanovení naftalenu**

Po oddělení kapalné a pevné fáze sorbentu byla koncentrace naftalenu měřena metodou vnitřního standardu po naředění na uvedeném plynovém chromatografu.

### 3.5 Výsledky a diskuze

#### Určení sorpční kapacity sorbentu

Kationtová výměnná kapacita byla stanovena na  $80 \text{ cmol.kg}^{-1}$ . Hodnoty stanovených kationových výměnných kapacit byly nižší, než uvádí literatura [80–83]. Důvodem nižších hodnot je přítomnost příměsí, zejména hydrobiotitu.

#### Hodnocení vlastností připraveného materiálu

##### Charakterizace Na-vermikulitu

Přírodní vermikulit byl charakterizován v disertační práci [16]. Byla provedena XRD analýza, kterou byly zjištěny dvě typické bazální difrakce odpovídající mezivrstevným vzdálenostem  $d(001) = 14,3 \text{ Å}$  a  $d(001) = 11,8 \text{ Å}$ . První hodnota mezirovinné vzdálenosti je typická pro přírodní vermikulit, druhá hodnota odpovídá interstratifikované fázi hydrobiotitu [56, 57].

V mezivrství přírodního vermikulitu se nacházejí vyměnitelné kationty, jejichž poměr se může lišit. To závisí na prostředí, ve kterém vermikulit sedimentoval. V použitém vermikulitu byly v mezivrství zastoupeny kationty:  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  a  $\text{K}^+$  obklopené koordinační sférou molekul  $\text{H}_2\text{O}$  [8].

Záznam z rentgenové difrakční analýzy sodného vermikulitu (na obrázcích 8 a 10) vzhledem k přírodnímu, došlo k posunu vermikulitového píku do oblasti menších mezivrstevných vzdáleností na hodnotu  $11,16 \text{ Å}$ , kde se překrývá s difrakcí hydrobiotitu. Snížení mezivrstevní vzdálenosti u Na-vermikulitu je způsobeno výměnou kationů  $\text{Mg}^{2+}$  za  $\text{Na}^+$ , jež mají menší iontový poloměr [58, 59].

Pík s hodnotou  $11,4 \text{ Å}$  odpovídá Na-vermikulitu s jednou vrstvou molekul  $\text{H}_2\text{O}$  mezi silikátovými vrstvami, což bylo potvrzeno modelem vytvořeným v programu Materials studio (viz obrázek 7).

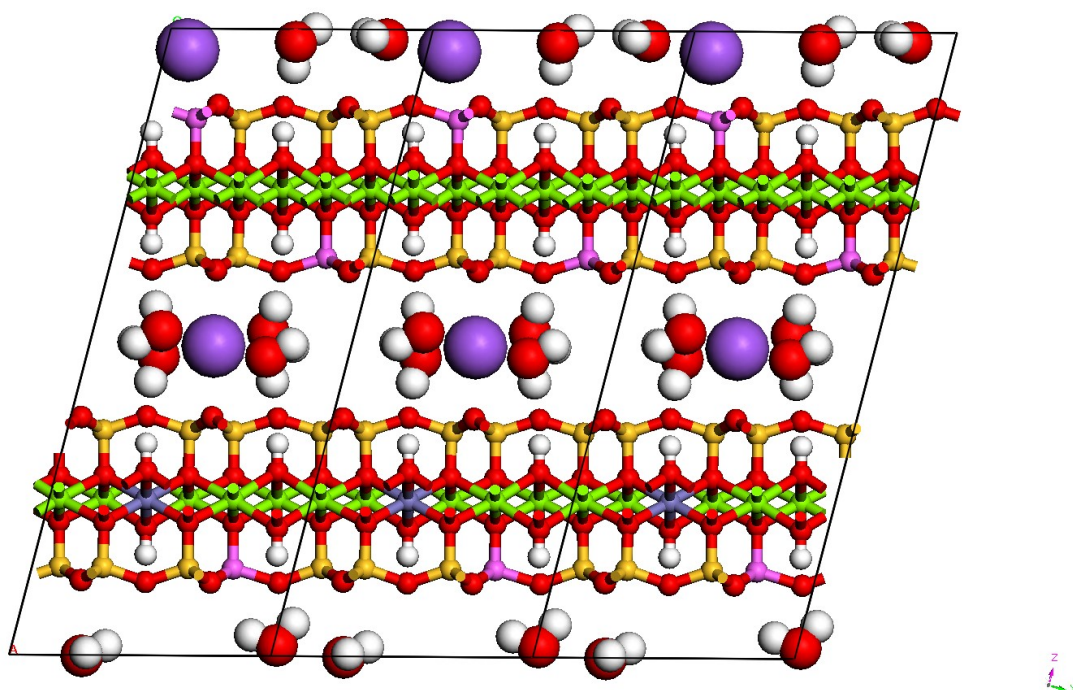
Ze záznamu z rentgenové difrakční analýzy (na obrázcích 8 a 10) vyplývá, že byla úspěšně připravena monoionní forma vermikulitu. Byl zaznamenán posun bazální reflexe neboli zanikla původní fáze předního vermikulitu a vznikla fáze s jinou mezivrstevnou vzdáleností, které odpovídá výskytu pouze sodného kationtu v mezivrství.

Na obrázku 7 je vytvořen model vermikulitu, kde jsou barevně odlišeny jednotlivé atomy. Tento model byl vytvořen v programu Materials Studio. Simulovaný záznam

z rentgenové difrakční analýzy odpovídá tomuto uspořádání hydratovaných sodných iontů (znázorněných fialovou barvou) v mezivrstvích. Model vrstev vermikulitu Palabora byl vytvořen podle výše vypočteného krystalochemického vzorce  $(\text{Si}_{3.18} \text{Al}_{0.79}\text{Fe}^{3+}_{0.03}) (\text{Fe}^{3+}_{0.20}\text{Fe}^{2+}_{0.08} \text{Mg}_{2.70}) (\text{K}_{0.46}\text{Na}_{0.02}\text{Ca}_{0.09})_{0.22.4}\text{H}_2\text{O}$ .

Pro určení složení vermikulitu bylo vytvořeno několik modelů, které byly porovnány s naměřenými záznamy z XRD analýzy. Uspořádání na obrázku 7 nejlépe koreluje s naměřenými hodnotami.

Z obrázku vyplývá, že se v mezivrstvích vyskytují čtyři molekuly vody obklopující jeden sodný kation.



*Obrázek 7 Model Na-Ver odpovídající mezivrstevné vzdálenosti 11,166 Å*

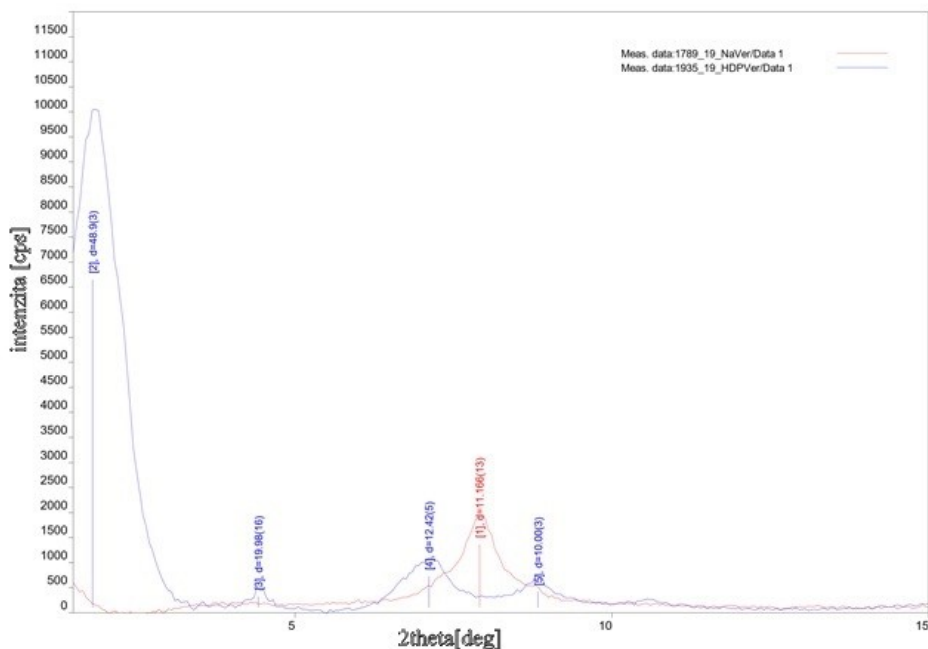
Na obrázku 7 jsou červeně zobrazeny atomy kyslíku, bílé atomy vodíku, růžově atomy hliníku, zeleně atomy hořčíku, křemík je znázorněn žlutou. Tmavší fialovou jsou znázorněny atomy železa. Světlejší fialovou jsou označeny atomy sodíku v mezivrstvích.

## XRD analýza organovermikulitů

Ze záznamu z rentgenové difrakční analýzy (Obrázek 8) vyplývá, že byla připravena organicky modifikovaná forma. Byl zaznamenán posun bazální reflexe s nejvyšší intenzitou z 11,166 Å, což odpovídá sodné formě vermikulitu, na 48,9 Å.

Molekuly HDP jsou větší (délka molekuly HDP 25,3 Å, výška je 6,7 Å) než sodné kationty, proto dochází k relativně velké změně mezirovinné vzdálenosti. Povrch krystalu vermikulitu nese mírný záporný náboj, což umožňuje zachycení HDP iontů i na povrchu. Pokud se naváže HDP na povrch, tak tyto molekuly brání pronikání do struktury vermikulitu, takže neproběhne interkalace což znamená, že se mezivrstevná vzdálenost nemění.

Zároveň jsou patrné reflexe (12,42 Å a 10,00 Å) sodného vermikulitu, takže výsledný materiál je směsí interkalovaného vermikulitu molekulou HDP se sodnou formou vermikulitu. Na základě uvedených reflexí byl vytvořen model struktury interkalovaného vermikulitu pomocí molekulárního modelování.

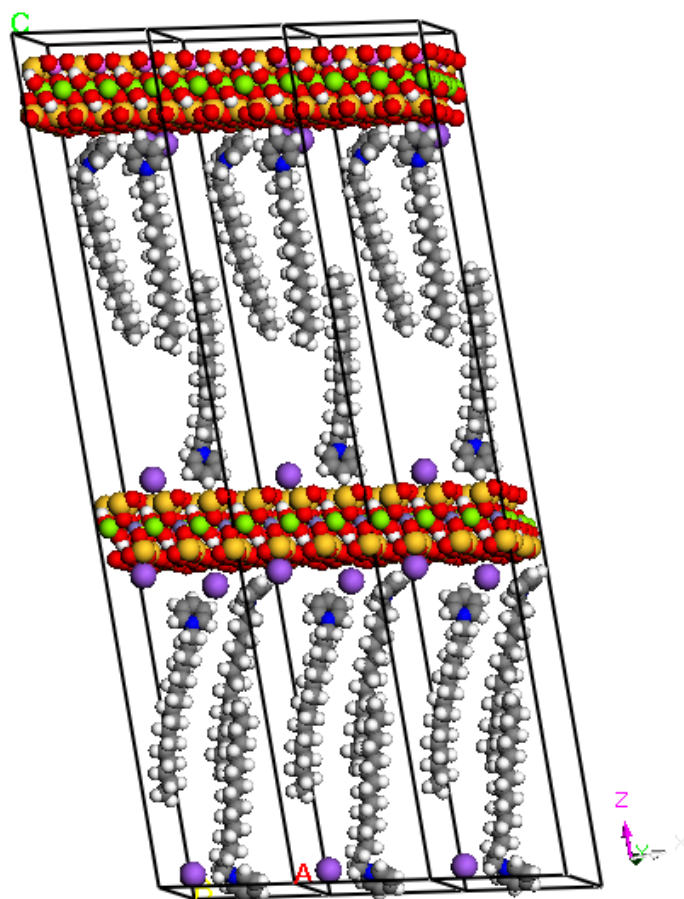


Obrázek 8: záznam z XRD analýzy HDP-Ver

Model interkalovaného vermikulitu byl vytvořen za stejných podmínek jako model Na-Ver. Model zobrazuje uspořádání alifatických řetězců v mezivrstvích odpovídající

mezivrstevní vzdálenosti, která byla změřena XRD analýzou. Z modelu vyplývá, že kationty byly orientovány, kladná část byla přitahována k záporně nabitým vrstvám.

Experiment byl navrhnut, tak aby HDP nahradil 50 % sodných kationů. Při tvoření modelů se ukázalo, že model s poměrem Na: HDP = 1:1 odpovídal změřenému XRD záznamu. Na strukturní jednotku připadá šest molekul HDP a 6 sodných iontů.

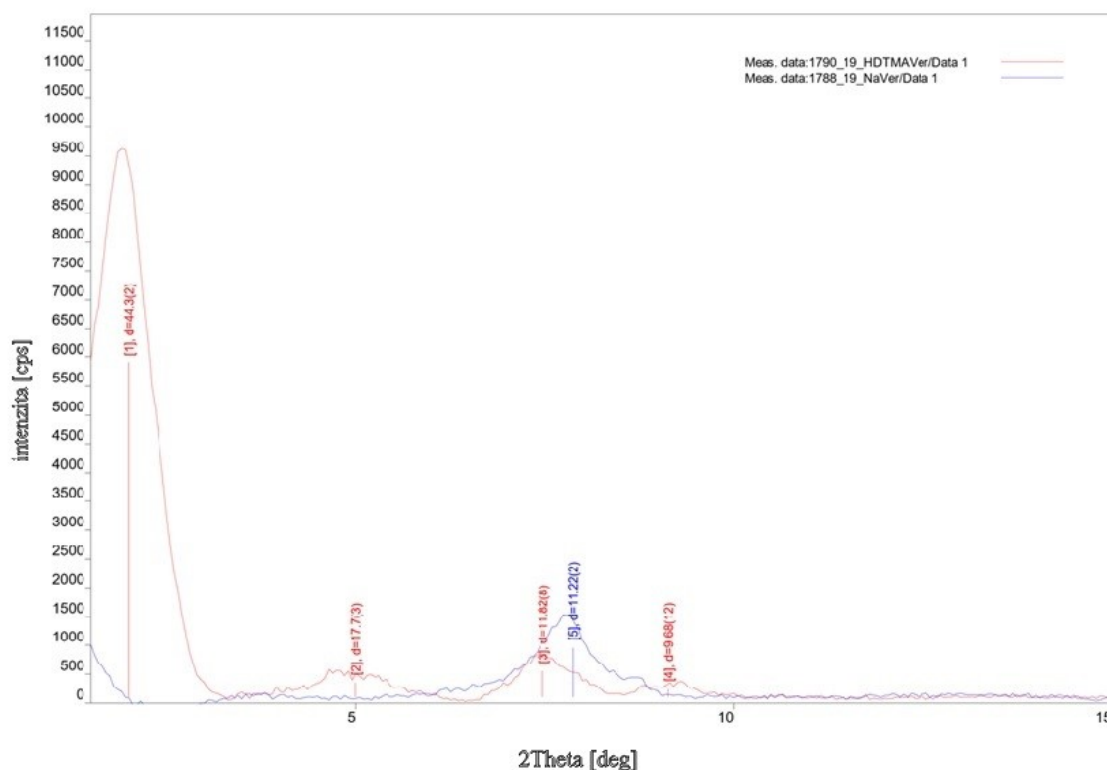


*Obrázek 9: Vytvořený model HDP-Ver odpovídající mezivrstevné vzdálenosti 48,9 Å*

Na obrázku 9 jsou červeně zobrazeny atomy kyslíku, bílé atomy vodíku, růžově atomy hliníku, zeleně atomy hořčíku, křemík je znázorněn žlutou. Světlejší fialovou jsou označeny atomy sodíku v mezivrstvích. Atomy uhlíku jsou značeny šedou barvou. Atomy dusíku jsou zobrazeny modře.

Ze záznamu z rentgenové difrakční analýzy připraveného kompozitu HDTMA-Ver vyplývá, že byla připravena organicky modifikovaná forma. Na obrázku 10 byl zaznamenán posun bazální reflexe s nejvyšší intenzitou z 11,22 Å, což odpovídá sodné

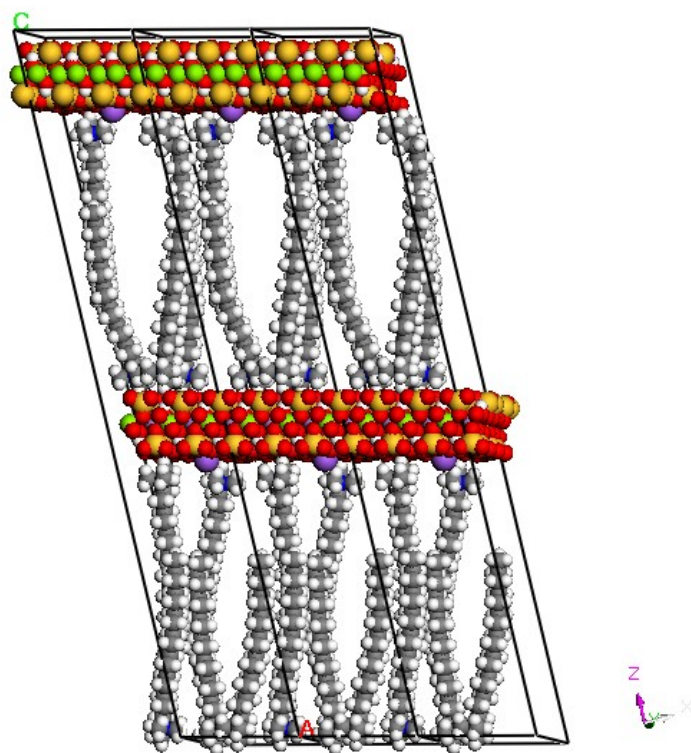
formě vermikulitu na 44,3 Å. Zároveň jsou patrné reflexe (11,8 Å) sodného vermikulitu, takže byla ve výsledném materiálu i zastoupena sodná forma vermikulitu.



Obrázek 10 záznam z rentgenové difrakce HDTMA-ver

Model vermikulitu byl vytvořen za stejných podmínek jako model Na-Ver. Jedná se o model uspořádání alifatických řetězců v mezivrstvách, který odpovídá mezivrstevní vzdálenosti změřené XRD analýzou. Molekuly HDTMA jsou větší než sodné kationty délka molekuly HDTMA je 14,4 Å, výška je 5,1 Å [60] v důsledku čehož došlo k relativně velké změně mezirovinné vzdálenosti. Z modelu vyplývá, že kationty byly orientovány, kladná část byla přitahována k záporně nabitým vrstvám.

Experiment byl navrhnut tak, aby HDTMA nahradil 50 % sodných kationů. Při tvoření modelů se však ukázalo, že model s poměrem Na: HDTMA = 1:1 neodpovídá změřenému XRD záznamu. Podle molekulárního modelování naměřeným hodnotám lépe odpovídá model s poměrem Na: HDTMA = 2:10. Z uvedeného vyplývá, že molekuly HDTMA do mezivrstev pronikají velmi snadno.



Obrázek 11: Vytvořený model HDTMA-Ver odpovídající mezivrstevné vzdálenosti 44,3 Å

Na obrázku 11 jsou červeně zobrazeny atomy kyslíku, bílé atomy vodíku, růžově atomy hliníku, zeleně atomy hořčíku, křemík je znázorněn žlutou. Světlejší fialovou jsou označeny atomy sodíku v mezivrstvích. Atomy uhlíku jsou značeny šedou barvou.

#### Analýza fázového uhlíku

Obsah fázového uhlíku byl určen pomocí analyzátoru fázového uhlíku, výsledky jsou shrnuty v tabulce 4.

**Tabulka 4:** obsahy uhlíku a podíl CEC nahrazený organickou molekulou

|           | Obsah uhlíku<br>[hm. %] | Podíl CEC<br>[%] |
|-----------|-------------------------|------------------|
| Na-Ver    | 0,416                   | -                |
| HDP-Ver   | 14,5                    | 64,7             |
| HDTMA-Ver | 17,7                    | 87,1             |

U sodného vermikulitu byl obsah organického uhlíku velmi nízký, protože vermikulit je anorganický materiál, ve kterém se organicky vázaný uhlík skoro nevyskytuje (pod 0,5 %). Po organické modifikaci byl analýzou organického uhlíku potvrzen vznik organické fáze, který byl naznačován změnou mezivrstevní vzdálenosti zjištěnou XRD.

Z uvedených výsledků vypočteného podílu CEC nahrazeného  $\text{Na}^+$  iontu organickou molekulou vyplývá, že bylo vyměněno více než navrhovaných 50 % CEC. Tato skutečnost, byla predikována už vytvořenými modely. Měření fázového uhlíku potvrdilo správnost modelů, zejména v podílu vyměněného sodného iontu molekulou HDTMA, která je výrazně vyšší než u HDP.

### **Charakterizace magneticky modifikovaného HDTMA vermikulitu**

Vyrobený kompozit HDTMA-Ver byl modifikován magnetickými oxidy železa. Po modifikaci byla provedena analýza celkového železa (AES-ICP) a dvoumocného železa (titrační metodou). Výsledky analýzy shrnuje tabulka 5.

**Tabulka 5:** výsledky stanovení obsahu železa

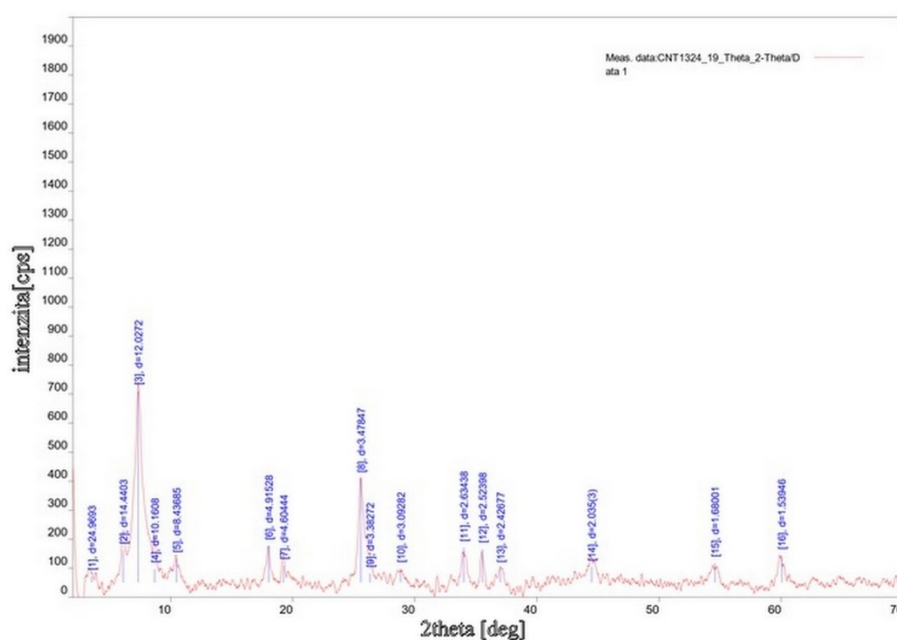
|                          | Celkové železo<br>[hm. %] | FeO<br>[hm. %] |
|--------------------------|---------------------------|----------------|
| Vermikulit<br>(přírodní) | 11,8                      | 2,14           |
| HDTMA-Ver                | 5,64                      | 1,26           |
| HDTMA-Ver-Fe             | 17,8                      | 2,05           |

Z výsledků vyplývá, že v průběhu přípravy Na-Ver a HDTMA-Ver, došlo k vyplavení iontů Fe, ale po magnetické modifikaci obsah opět vzrostl. Došlo k relativně velkému nárůstu hmotnostního procenta celkového železa.



Obsah magnetických oxidů železa se po modifikaci zvýšil, avšak ne dostatečně k dosažení makroskopického pohybu směrem k magnetickému poli, což bylo prokázáno jednoduchým pokusem s magnetem. Pravděpodobně došlo ke vzniku fáze železa v jiném oxidačním stavu.

Po magnetické modifikaci byla provedena XRD analýza jejíž výstup je vizualizován na obrázku 12.



Obrázek 12: záznam z XRD analýzy HDTMA-Ver-Fe

Na záznamu je vidět pík sodné formy vermikulitu 12,0272 Å. HDTMA-Ver na záznamu není viditelný kvůli nastavení měření, které bylo zaměřeno na fáze železa a nejnižší úhly, 2theta, kde se pík HDTMA-Ver nachází, nebyly změřeny přesně, nicméně je na obrázku viditelný náběh na pík HDTMA-ver.

Přiřazení dalších píků je v tabulce 6. Píky 14,4403 Å, 4,60444 Å 2,035 2,63438 Å byly přiřazeny jiným rovinám, než je bazální difrakce vermikulitu, z toho důvodu nejsou zařazeny v tabulce 6.

**Tabulka 6:** přiřazení názvů fází k difrakcím na rovinách

| d[Å]  | Fáze   |
|-------|--|
| 4,92  | Magnetit (1,1,1),<br>Vermikulit (0,0,6)                                    |
| 3,48  | Hematit železitý oxid (0,1,2),<br>Vermikulit (1,1,5)                       |
| 2,52  | Magnetit (3,1,1)<br>Oxid železitý (1,0,4),<br>Vermikulit (1,3,3),          |
| 2,43  | Magnetit (2,2,2),<br>Hematit oxid železitý (1,1,0),<br>Vermikulit (2,0,-6) |
| 2,035 | Železo (1,1,0)   |
| 1,54  | Hematit oxid železitý (1,2,2),<br>Vermikulit (0,6,0)                       |

Ze záznamu XRD je patrné, že píky magnetitu jsou velmi nízké, takže výsledný materiál se nechová magneticky v makroskopickém měřítku. V materiálu se relativně vyšší

míře vyskytuje trojmocné železo. V difrakčním záznamu byla detekována vyloučená fáze kovového syntetického železa. Postup přípravy magnetické formy byl aplikován na organickými molekulami modifikovaný jílový minerál poprvé. Předchozích aplikacích použitého postupu, vždy vznikl materiál s převažujícím obsahem magnetitu ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) a maghemitu ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), který vykazoval dostatečné magnetické vlastnosti [61, 62, 64]. Přítomnost organické molekuly tedy mohla celý postup modifikace ovlivnit.

### 3.6 Hodnocení sorpčních vlastností

#### Adsorpce fenolu

Výsledky sorpčních experimentů pro fenol ukázaly že HDTMA-Ver má velmi nízkou účinnost pod 5 %. Což je způsobeno především tím, že má částečně polární vlastnosti polární a není elektrostaticky přitahován k sorbentu ani neinteraguje s dlouhými alifatickými řetězci v mezivrstvě a na hraných vrstvách, které mají hydrofobní vlastnosti. Fenol je relativně hydrofilnější látka, takže tyto sorbenty interagovaly s fenolem pouze ve velmi omezené míře. Uvedený výsledek neodpovídá publikované práci [63], ve které byl fenol z vodného roztoku adsorbován na vermikulitu pocházejícím z Brazílie a stejným způsobem interkalovaným. Experimenty v citované publikaci byly provedeny s počáteční koncentrací fenolu v intervalu 18–140 mg·l<sup>-3</sup>. Organovermikulit byl s roztokem ve styku po dobu 12 hodin a zbytková koncentrace fenolu byla stanovena spektrofotometricky. V publikaci však není zcela přesně uvedeno, při jakém pH byla adsorpce provedena, což může být důvodem rozdílných výsledků.

#### Adsorpce naftalenu

Adsorpce naftalenu byla provedena na molekulou HDTMA i HDP interkalovaném vermikulitu a na magnetické formě interkalovaného vermikulitu HDTMA. Z naměřených rovnovážných koncentrací naftalenu po sorpci bylo vypočteno adsorbovaného množství podle vztahu:

$$a = \frac{\Delta m_n}{m_{ver}} \quad (17)$$

Kde:

$a$ ... sorbované množství na vztažené na hmotnost vermikulitu [ $mg \cdot g^{-1}$ ]

$m_{ver}$ ...navážka vermikulitu pro sorpci [ $g$ ]

$\Delta m_n$ ...rozdílný absolutního obsahu naftalenu před sorpcí a po sorpci [ $mg$ ]

$$\Delta m_n = m_{před} - m_{po} \quad (18)$$

Absolutní množství naftalenu před sorpcí bylo vypočítáno jako počáteční koncentrace v roztoku vydělena objemem roztoku naftalenu (10ml). Počáteční koncentrace byla určena ředěním při přípravě roztoků:

$$m_{pred} = \frac{c_{poč}}{V_{pred}} \quad (19)$$

$c_{poč}$ ...hmotnostní koncentrace před sorpcí [ $mg \cdot l^{-1}$ ]

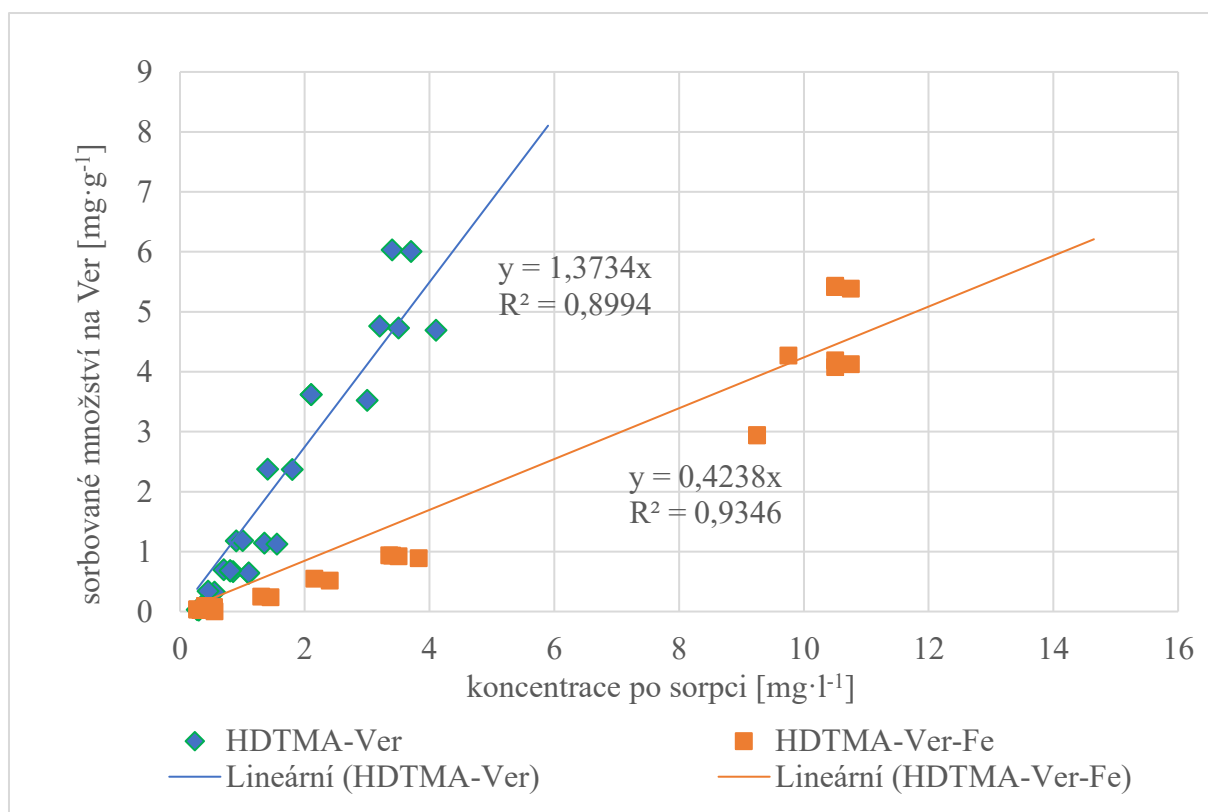
Absolutní množství naftalenu před sorpcí byl přepočítáno z výsledku GC/MS, jehož výstupem je koncentrace naftalenu v mg/l. Vyděleným objemem, kterým byl vzorek rozředěn k provedení analýzy:

$$m_{po} = \frac{c_{změřená}}{V_{po}} \quad (20)$$

$c_{změřená}$ ...hmotnostní koncentrace po sorpci [ $mg \cdot l^{-1}$ ]

Z vypočtených a naměřených veličin byl zkonstruován graf adsorpční izotermy jako závislost adsorbovaného množství na rovnovážné koncentraci naftalenu, za kterou lze považovat koncentraci naftalenu po sorpci.

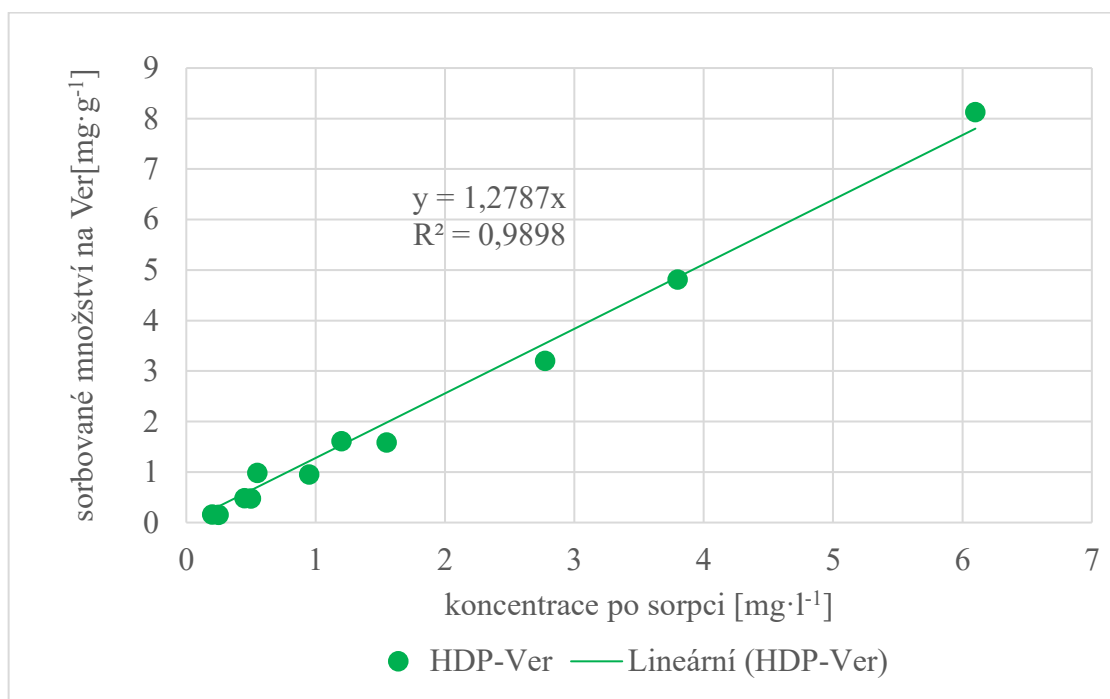
Na obrázku 13 jsou porovnány adsorpční křivky připravených kompozitů HDTMA-Ver a HDTMA-Ver-Fe. Z obrázku vyplývá, že sorpční vlastnosti magnetického a nemagnetického HDTMA-Ver lze popsat lineární adsorpční izotermou. Shodnost navržené závislosti s experimentálními body byla hodnocena korelačním koeficientem, jehož hodnoty jsou uvedeny u dané závislosti na obrázku 13. Relativně menší shoda závislosti s experimentálními body u vzorku HDTMA-Ver může být způsobena nehomogenitou materiálu, která se výrazněji projeví u použité malé navážky vzorku. Dalším faktorem ovlivňujícím výsledky je nejistota stanovení samotného naftalenu, který je velmi těkavý.



Obrázek 13 Výsledky sorpčních experimentů HDTMA-Ver a HDTMA-Ver pro různé koncentrace naftalenu

Z porovnání průběhu a vypočtených konstant lineární adsorpční izotermy vyplývá, že větší adsorpční účinnosti je dosaženo u magneticky nemodifikovaného kompozitu. Důvodem je přítomnost magnetických oxidů železa na povrchu, a především na hranách vermikulitu. Tím magnetické částice mohou stéricky bránit průniku naftalenu dovnitř do struktury. Současně také může docházet ke snížení počtu aktivních míst sorbentu, jelikož jsou obsazeny magnetickými částicemi, či v tomto případě je sorpční vlastnost snížena vyloučenou fází železa.

Naftalen je jen málo rozpustný ve vodě, proto byla věnována pozornost především nižším koncentracím, které se mohou vyskytnout častěji u vody bez dalšího znečištění. Vyšší koncentrace naftalenu v odpadní vodě jsou možné, v případě že v odpadní vodě jsou další organické nepolární látky, například může být znečištěná olejem, či může jít o fenol-čpavkovou vodu, ve které může být rozpustnost naftalenu lišit od údaje o rozpustnosti naftalenu v čisté vodě.



Obrázek 14: Výsledky sorpčních experimentů HDP-ver pro různé koncentrace naftalenu

Závislost adsorbovaného množství naftalenu na rovnovážné koncentraci naftalenu na vzorku HDP-Ver je znázorněno na obrázku 14. Z obrázku vyplývá, že sorpční vlastnost je opět lineárního charakteru, přičemž korelační koeficient je vyšší než u předcházejících izoterem ( $R^2 = 0,9898$ ).

Sorpční účinnost byla vypočítána jako podíl změřené koncentrace naftalenu k původní koncentraci podle rovnice:

$$\eta = \frac{c_{\text{změřená}}}{c_{\text{poč}}} \cdot 100\% \quad (19)$$

(19)

$c_{\text{změřená}}$ ...hmotnostní koncentrace po sorpci [mg · l<sup>-1</sup>]

$c_{\text{poč}}$ ...hmotnostní koncentrace před sorpcí [mg · l<sup>-1</sup>]

Vypočtené hodnoty sorpční účinnosti jsou uvedeny v tabulkách 6 až 9 v příloze.

Pokud se porovná adsorbované množství u použitých vzorků lze konstatovat, že vzorek HDP-Ver má vyšší sorpční účinnost než HDTMA-Ver. Distribuční koeficient

$k$  je větší. Což může být způsobeno, přítomností aromatického jádra v molekule, protože naftalen je aromatické sloučenina, tak snadněji interagovala s HDTMA.

Sorpční účinnost vykazuje závislost na počáteční koncentraci, pro vyšší počáteční koncentrace je účinnost vyšší u všech testovaných materiálů, u nižších koncentrací účinnost výrazně klesá.



## 4 Závěr

Efektivní a nejběžnější metodou odstraňování anorganických i organických polutantů z vodného prostředí je sorpce, která vyniká jednoduchostí a efektivitou procesu. Cílem diplomové práce bylo navrhnout sorbent vybraných organických polutantů – naftalenu a fenolu, které jsou běžně detekovány v odpadních vodách. Byla proto provedena literární rešerše zaměřená na postupy odstranění těchto polutantů z životního prostředí.

Na základě literární rešerše byl jako sorbent zvolen přírodní vrstevnatý fylosilikát – vermikulit, který se vyznačuje složitou vnitřní strukturou, kterou lze vhodnými postupy modifikovat. Ve své přírodní formě se jedná o organofobní materiál, jehož vrstvy a povrch nesou záporný náboj. Vermikulit lze interkalovat organickými kationty s dlouhými alifatickými řetězci. Tyto řetězce vytvoří organofilní povrch, který je vhodný k adsorpci organických polutantů z odpadních vod. Z původního vermikulity pocházejícího z Jižní Afriky (Palabora) byly připraveny a použity jako sorbenty kompozity modifikovány dvěma různými organickými kationty, hexadecyltrimethylamoniovými (HDTMA) a hexadecylpymidovými (HDP) kationty. Oba kationty splňují podmínky pro interakci se záporně nabitým povrchem vermikulitu. v hexadecylpymidovém kationtu se vyskytuje nejen dlouhý alifatický řetězec, ve struktuře navíc je přítomno aromatické jádro, tato skutečnost může usnadnit odstraňování zejména aromatických polutantů.

V programu Materials Studio byly vytvořené modely vermikulitu, jeho sodné formy i modifikovaného kationty HDTMA a HDP. Při vypracování byla využita geometrická optimalizace a byly vytvořeny simulované difrakční záznamy k určení mezivrstevné vzdálenosti, které byly porovnány s naměřenými experimentálními daty. V diplomové práci jsou uvedeny modely nejlépe korespondující s naměřenými bazálními reflexemi.

Nejlépe vyhovovaly modely s poměrem sodných iontů k organickým iontům: pro obsah HDTMA v mezivrstvi 80 % a obsah HDP v mezivrstvi 50 %. Z výsledků analýzy fázového uhlíku přepočítaného na kationtovou výměnnou kapacitu vyplývá podobný trend poměru. U HDTMA-Ver bylo určeno na 87,1 % a u HDP-Ver 64,7 %, což vypovídá o správnosti vytvořených modelů.

Zejména rentgenová difrakční analýza byla použita k určení změn mezivrstevné vzdálenosti. Výsledky ukázaly, že po interkalaci došlo ke změně mezivrstevné vzdálenosti, což znamená, že se dlouhé alifatické řetězce dostaly do mezivrstvi vermikulitu. U organicky modifikováno vermikulitu byl stanoven obsah fázového uhlíku, čímž byl

potvrzen obsah organické fáze v objemu vzorku a úspěšnost jednotlivých kroků úpravy sorbentu byla ověřena pomocí analytických metod.

HDTMA modifikovaný vermikulit byl následně modifikován magnetickými oxidy železa, aby byla usnadněna separace od čištěné kapaliny. Jednalo se o dvou krokový postup přípravy. V prvním byla připravena suspenze magnetických oxidů železa za pomoci mikrovlnného záření a následně byla suspenze smíchána s HDTMA vermikulitem, zfiltrována a vysušena.

U magneticky modifikovaného byl změřen obsah celkového a dvojmocného železa. Bylo zjištěno, že se obsah sledovaných parametrů po modifikaci zvýšil, avšak ne dostatečně k dosažení makroskopického pohybu směrem k magnetickému poli.

Ověření sorpčních vlastností bylo provedeno metodou vsádkové adsorpce v roztocích vybraných polutantů o známé koncentraci. Byl smíchán roztok polutantu se sorbentem a byl ponechán 20 hodin v kontaktu. Po sorpci změřena výsledná koncentrace polutantu plynovou chromatografií a hmotnostní spektrometrií.

Bylo zjištěno, že HDTMA vermikulit měl velmi nízkou účinnost při odstraňování fenolu z vodného roztoku. Tato skutečnost způsobena schopností fenolu tvořit vodíkové můstky. Fenol má také mnohem větší rozpustnost ve vodě díky částečně polárnímu charakteru OH skupiny, a proto nepolární dlouhé alifatické řetězce málo interagují s fenolem.

Naopak u naftalenu měly oba typy připravených kompozitů vysokou účinnost při jeho odstraňování z roztoku. Naftalen je v čisté vodě jen málo rozpustný, takže koncentrace v odpadních vodách mohou být jen nízké, k vyšším koncentracím naftalenu ve vodách může dojít ve spojení se znečištěním dalších organických látek. Výsledky sorpčních experimentů ukázaly velmi dobré sorpční vlastnosti i pro vyšší počáteční koncentrace naftalenu ( $85 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ).

Všechny adsorpční izotermy měli lineární průběh. HDP-Ver má z připravených sorbentů nejvyšší účinnost pro odstraňování naftalenu. HDTMA-Ver má lepší sorpční účinnost, než HDTMA-Ver-Fe, což může být způsobeno, tím že oxidy železa se nachází na povrchu vermikulitu a tím zabránily pronikání naftalenu do mezivrstev.

Diplomová práce ukázala, že pro efektivní odstranění fenolu pomocí organovermikulitů bude nutné nalézt jiný typ interkalace nebo změnit podmínky sorpce, např. pH vodného roztoku. Také bylo ukázáno, že dosavadní účinný způsob magnetické modifikace u interkalovaného vermikulitu organickými kationty selhává a bude tedy nutné navrhnout jiný způsob magnetické modifikace vermikulitu s vyšší účinností, aby docházelo

k nahromadění sorbentu s nasorbovanými polutanty po přiložení magnetického pole. V neposlední řadě lze vytvořit matematické modely sorpčních procesů a použít je pro optimalizaci procesu sorpcí. Zajímavé je také experimentální ověření regenerace sorbentů pro jejich opětovné použití a sledování chování sorbentů s nasorbovanými polutanty.

## 5 Zdroje a odborná literatura

- [1] AWAD, Abdelrahman M., Shifa M.R. SHAIKH, Rem JALAB, Mona H. GULIED, Mustafa S. NASSER, Abdelbaki BENAMOR a Samer ADHAM. *Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review* [online]. B.m.: Elsevier B.V. 1. prosinec 2019. ISSN 18733794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2019.115719
- [2] YADAV, Vijay Bahadur, Ranu GADI a Sippy KALRA. Clay based nanocomposites for removal of heavy metals from water: A review. *Journal of Environmental Management* [online]. 2019, **232**(December 2018), 803–817. ISSN 10958630. Dostupné z: doi:10.1016/j.jenvman.2018.11.120
- [3] NAFEES, Muhammad a Amir WASEEM. *Organoclays as Sorbent Material for Phenolic Compounds: A Review* [online]. B.m.: Wiley-VCH Verlag. 1. listopad 2014 [vid. 2019-09-20]. ISSN 18630669. Dostupné z: doi:10.1002/clen.201300312
- [4] OZOLA, Ruta, Andrejs KRAUKLIS, Juris BURLAKOVŠ, Maris KLAVINS, Zane VINCEVICA-GAILE a William HOGLAND. Surfactant-Modified Clay Sorbents for the Removal of p-nitrophenol. *Clays and Clay Minerals* [online]. 2019, **67**(2), 132–142. ISSN 15528367. Dostupné z: doi:10.1007/s42860-019-00015-2
- [5] PARK, Yuri, Godwin A. AYOKO, Róbert KURDI, Erzsébet HORVÁTH, Janos KRISTÓF a Ray L. FROST. Adsorption of phenolic compounds by organoclays: Implications for the removal of organic pollutants from aqueous media. *Journal of Colloid and Interface Science* [online]. 2013, **406**, 196–208. ISSN 00219797. Dostupné z: doi:10.1016/j.jcis.2013.05.027
- [6] WANG, Guifang, Shuai ZHANG, Yuyan HUA, Xin SU, Shaojian MA, Jing WANG, Qi TAO, Yujue WANG a Sridhar KOMARNENI. Phenol and/or Zn<sup>2+</sup> adsorption by single- or dual-cation organomontmorillonites. *Applied Clay Science* [online]. 2017, **140**, 1–9. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2017.01.023
- [7] ISSABAYEVA, Gulnaziya, Shu Yan HANG, Mee Chu WONG a Mohamed Kheireddine AROUA. A review on the adsorption of phenols from wastewater onto diverse groups of adsorbents. *Reviews in Chemical Engineering* [online]. 2018, **34**(6), 855–873. ISSN 01678299. Dostupné z: doi:10.1515/revce-2017-0007
- [8] VALÁŠKOVÁ, Marta. *Vybrané vrstevnaté silikáty a jejich modifikované nanomateriály*. Akademické. 2012. ISBN 978-80-7204-811-3.
- [9] KLIKA, Zdeněk, Jana SEIDLEROVÁ, Marta VALÁŠKOVÁ, Christiana KLIKOVÁ a Ivan KOLOMAZNÍK. Uptake of Ce(III) and Ce(IV) on montmorillonite. *Applied Clay Science* [online]. 2016, **132–133**, 41–49. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2016.05.012
- [10] SAFARIK, Ivo, Katerina HORSKA, Kristyna POSPISKOVA a Mirka SAFARIKOVA. One-step preparation of magnetically responsive materials from non-magnetic powders. *Powder Technology* [online]. 2012, **229**, 285–289. ISSN 00325910. Dostupné z: doi:10.1016/j.powtec.2012.06.006
- [11] MCMURRY, John. *Organická chemie*. 1. vyd. Brno: VUTUM, 2007. ISBN 978-80-214-3291-8.
- [12] SVOBODA, Jiří. *Organická chemie*. 1. vyd. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze Vydavatelství VŠCHT Praha, 2005. ISBN 80-7080-561-7.
- [13] BABICH, H. a D. L. DAVIS. *Phenol: A review of environmental and health risks* [online]. 1981. ISSN 10960295. Dostupné z: doi:10.1016/0273-2300(81)90071-4

- [14] VILLEGAS, Laura G.Cordova, Neda MASHHADI, Miao CHEN, Debjani MUKHERJEE, Keith E. TAYLOR a Nihar BISWAS. A Short Review of Techniques for Phenol Removal from Wastewater. *Current Pollution Reports* [online]. 2016, **2**(3), 157–167. ISSN 21986592. Dostupné z: doi:10.1007/s40726-016-0035-3
- [15] AWAD, Abdelrahman M., Shifa M.R. SHAIKH, Rem JALAB, Mona H. GULIED, Mustafa S. NASSER, Abdelbaki BENAMOR a Samer ADHAM. *Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review* [online]. 2019. ISSN 18733794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2019.115719
- [16] MIKESKA, Marcel. *Aplikace organicky modifikovaného vermikulitu pro sorpce znečišťujících látek*. B.m., 2018. VŠB – Technická univerzita Ostrava.
- [17] BEN MOSHE, Shany a Giora RYTWO. Thiamine-based organoclay for phenol removal from water. *Applied Clay Science* [online]. 2018, **155**, 50–56. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2018.01.003
- [18] GE, Fei, Lizhong ZHU a Jing WANG. Distribution of chlorination products of phenols under various pHs in water disinfection. *Desalination* [online]. 2008, **225**(1–3), 156–166. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2007.03.016
- [19] AWAD, Abdelrahman M., Shifa M.R. SHAIKH, Rem JALAB, Mona H. GULIED, Mustafa S. NASSER, Abdelbaki BENAMOR a Samer ADHAM. Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review. *Separation and Purification Technology* [online]. 2019, **228**(January), 115719. ISSN 18733794. Dostupné z: doi:10.1016/j.seppur.2019.115719
- [20] OUALLAL, Hassan, Younes DEHMANI, Hamou MOUSSOUT, Lahcen MESSAOUDI a Mohamed AZROUR. Kinetic, isotherm and mechanism investigations of the removal of phenols from water by raw and calcined clays. *Heliyon* [online]. 2019. ISSN 24058440. Dostupné z: doi:10.1016/j.heliyon.2019.e01616
- [21] VLKOVÁ, Leona a Vladimír CÍRKVA. Chlorované fenoly a způsoby jejich degradace. *Chemické Listy*. 2005, **99**(2), 125–130. ISSN 00092770.
- [22] SU, Jin, Hong fu LIN, Qing Ping WANG, Zheng Miao XIE a Zu liang CHEN. Adsorption of phenol from aqueous solutions by organomontmorillonite. *Desalination* [online]. 2011, **269**(1–3), 163–169. ISSN 00119164. Dostupné z: doi:10.1016/j.desal.2010.10.056
- [23] RYTWO, Giora a Yotam GONEN. Very fast sorbent for organic dyes and pollutants. *Colloid and Polymer Science* [online]. 2006, **284**(7), 817–820. ISSN 0303402X. Dostupné z: doi:10.1007/s00396-006-1467-x
- [24] AHMARUZZAMAN, Md. *Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review* [online]. 4. listopad 2008. ISSN 00018686. Dostupné z: doi:10.1016/j.cis.2008.07.002
- [25] HERNÁNDEZ-HERNÁNDEZ, Karina Abigail, Javier ILLESCAS, María del Carmen DÍAZ-NAVA, Sonia MARTÍNEZ-GALLEGOS, Claudia MURO-URISTA, Rosa Elena ORTEGA-AGUILAR, Efraín RODRÍGUEZ-ALBA a Ernesto RIVERA. Preparation of nanocomposites for the removal of phenolic compounds from aqueous solutions. *Applied Clay Science* [online]. 2018, **157**(September 2017), 212–217. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2018.01.020
- [26] ZHU, Lifang, Linhan WANG a Yin XU. Chitosan and surfactant co-modified montmorillonite: A multifunctional adsorbent for contaminant removal. *Applied Clay Science* [online]. 2017, **146**(May), 35–42. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2017.05.027
- [27] CHANGCHAIVONG, S. a S. KHAODHIAR. Adsorption of naphthalene and phenanthrene on dodecylpyridinium-modified bentonite. *Applied Clay Science* [online].

- 2009, **43**(3–4), 317–321. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2008.09.012
- [28] MATEOS, Rocío, Soledad VERA-LÓPEZ, Miriam SAZ, Ana María DíEZ-PASCUAL a María Paz SAN ANDRÉS. Graphene/sepiolite mixtures as dispersive solid-phase extraction sorbents for the analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons in wastewater using surfactant aqueous solutions for desorption. *Journal of Chromatography A* [online]. 2019, **1596**, 30–40. ISSN 18733778. Dostupné z: doi:10.1016/j.chroma.2019.03.004
- [29] JAYNES, W.F. a S.A. BOYD. Clay Mineral Type and Organic Compound Sorption by Hexadecyltrimethylammonium-Exchanged Clays. *Soil Science Society of America Journal* [online]. 1991, **55**(1), 43–48. ISSN 0361-5995. Dostupné z: doi:10.2136/sssaj1991.03615995005500010007x
- [30] KAMEDA, Tomohito, Shuko SHIMAMORI a Toshiaki YOSHIOKA. Specific uptake of aromatic compounds from aqueous solution by montmorillonite modified with tetraphenylphosphonium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* [online]. 2012, **73**(1), 120–123. ISSN 00223697. Dostupné z: doi:10.1016/j.jpcs.2011.10.018
- [31] SÁNCHEZ-AVILA, Juan, Jordi BONET, Gemma VELASCO a Silvia LACORTE. Determination and occurrence of phthalates, alkylphenols, bisphenol A, PBDEs, PCBs and PAHs in an industrial sewage grid discharging to a Municipal Wastewater Treatment Plant. *Science of the Total Environment* [online]. 2009, **407**(13), 4157–4167. ISSN 00489697. Dostupné z: doi:10.1016/j.scitotenv.2009.03.016
- [32] BAYAZIT, Şahika Sena, Mahmut YILDIZ, Yavuz Selim AŞCI, Musa ŞAHIN, Mustafa BENER, Songül EĞLENCE a Mohamed ABDEL SALAM. Rapid adsorptive removal of naphthalene from water using graphene nanoplatelet/MIL-101 (Cr) nanocomposite. *Journal of Alloys and Compounds* [online]. 2017, **701**, 740–749. ISSN 09258388. Dostupné z: doi:10.1016/j.jallcom.2017.01.111
- [33] TAYLOR, Publisher a Ceinwen SCHREINER. Journal of Toxicology and Environmental Health Part B: Critical reviews - Introduction. *Journal of Toxicology and Environmental Health - Part B: Critical Reviews* [online]. 2005, **8**(3–5), 141–143. ISSN 10937404. Dostupné z: doi:10.1080/10937400591007365
- [34] *naftalen* [online]. Dostupné z: <https://arnika.org/naftalen>
- [35] ATKINS, Peter a Julio DE PAULA. *Atkins' Physical chemistry*. 8th vyd. New York: Oxford University Press, 2006. ISBN 9780198700722.
- [36] CHANNA, Abdul Majid, Sıtkı BAYTAK, Saima Qayoom MEMON a Muhammad Younis TALPUR. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of removal of phenol from aqueous solution using surface engineered chemistry. *Heliyon* [online]. 2019, **5**(6), e01852–e01852. ISSN 2405-8440. Dostupné z: doi:10.1016/j.heliyon.2019.e01852
- [37] NOVÁK, Josef, Lidmila BARTOVSKÁ, Ivan CIBULKA, Vladimír DOHNAL, Pavel CHUCHVALEC, Jiří KOLAFÁ, Anatol MALIJEVSKÝ, Jaroslav MATOUŠ, Karel ŘEHÁK, Josef ŠOBR a Petr VOŇKA. *Fyzikální chemie - bakalářský a magisterský kurz*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2008. ISBN 978-80-7080-675-3.
- [38] FOO, K. Y. a B. H. HAMEED. Insights into the modeling of adsorption isotherm systems. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2010, **156**(1), 2–10. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2009.09.013
- [39] OUALLAL, Hassan, Younes DEHMANI, Hamou MOUSSOUT, Lahcen MESSAOUDI a Mohamed AZROUR. Kinetic, isotherm and mechanism investigations of the removal of phenols from water by raw and calcined clays. *Heliyon* [online]. 2019, **5**(5). ISSN 24058440. Dostupné z: doi:10.1016/j.heliyon.2019.e01616
- [40] LIMOUSIN, G., J. P. GAUDET, L. CHARLET, S. SZENKNECT, V. BARTHÈS a M. KRIMISSA. *Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and*

- measurement* [online]. B.m.: Elsevier Ltd. 2007. ISSN 08832927. Dostupné z: doi:10.1016/j.apgeochem.2006.09.010
- [41] WEISS, Zdeněk a Miloš KUŽVART. *Jílové minerály: jejich nanostruktura a využití*. Karolinum. 2005. ISBN 80-246-0868-5.
- [42] GAŽO, Ján. *Všeobecná a anorganická chémia*. Alfa. 1974.
- [43] BERGAYA, Faiza, Benny THENG, K.G. a Gerharg LAGALY. *Handbook of clay science*. Elsevier. 2006. ISBN 0-08-0441830-1.
- [44] VALÁŠKOVÁ, Marta. Structural characteristics of cordierites based on commercial vermiculites in relation to the natural and synthetic cordierites. *Ceramics - Silikaty* [online]. 2016, **60**(4), 308–316. ISSN 18045847. Dostupné z: doi:10.13168/cs.2016.0046
- [45] VALÁŠKOVÁ, Marta, Marianna HUNDÁKOVÁ, Kateřina Mamulová KUTLÁKOVÁ, Jana SEIDLEROVÁ, Pavla ČAPKOVÁ, Erich PAZDZIORA, Kateřina MATĚJOVÁ, Martin HEŘMÁNEK, Volker KLEMM a David RAFAJA. Preparation and characterization of antibacterial silver/vermiculites and silver/montmorillonites. *Geochimica et Cosmochimica Acta* [online]. 2010, **74**(22), 6287–6300. ISSN 00167037. Dostupné z: doi:10.1016/j.gca.2010.08.025
- [46] SHEN, Tao a Manglai GAO. Gemini surfactant modified organo-clays for removal of organic pollutants from water: A review. *Chemical Engineering Journal* [online]. 2019, **375**(June), 121910. ISSN 13858947. Dostupné z: doi:10.1016/j.cej.2019.121910
- [47] ALTHER, George R. Organically modified clay removes oil from water. *Waste Management* [online]. 1995, **15**(8), 623–628. ISSN 0956053X. Dostupné z: doi:10.1016/0956-053X(96)00023-2
- [48] XIANG, Yang, Manglai GAO, Tao SHEN, Gaili CAO, Bingbing ZHAO a Shangxin GUO. Comparative study of three novel organo-clays modified with imidazolium-based gemini surfactant on adsorption for bromophenol blue. *Journal of Molecular Liquids* [online]. 2019, **286**, 110928. ISSN 01677322. Dostupné z: doi:10.1016/j.molliq.2019.110928
- [49] LIU, Yuening, Manglai GAO, Zheng GU, Zhongxin LUO, Yage YE a Laifu LU. Comparison between the removal of phenol and catechol by modified montmorillonite with two novel hydroxyl-containing Gemini surfactants. *Journal of Hazardous Materials* [online]. 2014, **267**, 71–80. ISSN 03043894. Dostupné z: doi:10.1016/j.jhazmat.2013.12.039
- [50] ZADAKA, D., Y. G. MISHAEL, T. POLUBESOVA, C. SERBAN a S. NIR. Modified silicates and porous glass as adsorbents for removal of organic pollutants from water and comparison with activated carbons. *Applied Clay Science* [online]. 2007, **36**(1–3), 174–181. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2006.04.012
- [51] SAFARIK, Ivo a Mirka SAFARIKOVA. *One-step magnetic modification of non-magnetic solid materials* [online]. 2014. Dostupné z: doi:10.3139/146.111009
- [52] ČECH BARABASZOVÁ, Karla, Silva HOLEŠOVÁ, Kateřina KUTLÁKOVÁ MAMULOVÁ a Simha Gražyna MARTYNKOVÁ. *Vybrané instrumentální metody analýzy materiálů a nanomateriálů*. 1.vydání. 2010. ISBN 978-80-7204-810-6.
- [53] *Chemický rozbor ocelářské struzky: Stanovení kyslíčnicku železnatého titrační*. ČSN 72 2041 ČÁST 11. 1977.
- [54] SOP, Postup C N T. SILIKÁTOVOU MATRICÍ PRO ANALÝZU CELKOVÉHO OBSAHU KOVŮ METODAMI AAS A ICP-AES. 2010, 5–9.
- [55] KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. třetí, upr. Ostrava: nakladatelství Pavko, 2016. ISBN 978-80-86369-22-8.

- [56] PADILLA-ORTEGA, Erika, Roberto LEYVA-RAMOS a Jovita MENDOZA-BARRON. Role of electrostatic interactions in the adsorption of cadmium(II) from aqueous solution onto vermiculite. *Applied Clay Science* [online]. 2014, **88–89**, 10–17. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2013.12.012
- [57] MARCOS, C., Y. C. ARANGO a I. RODRIGUEZ. X-ray diffraction studies of the thermal behaviour of commercial vermiculites. *Applied Clay Science* [online]. 2009, **42(3–4)**, 368–378. ISSN 01691317. Dostupné z: doi:10.1016/j.clay.2008.03.004
- [58] MIKESKA, Marcel. *Aplikace organicky modifikovaného vermikulitu pro sorpci znečišťujících látek*. B.m., 2018. VŠB – Technická univerzita Ostrava.
- [59] MUCK, Alexander. *Základy strukturní anorganické chemie*. Praha: Academia, 2006. ISBN 80-200-1326-1.
- [60] ZHU, Lizhong, Xiuxiu RUAN, Baoliang CHEN a Runliang ZHU. Efficient removal and mechanisms of water soluble aromatic contaminants by a reduced-charge bentonite modified with benzyltrimethylammonium cation. *Chemosphere* [online]. 2008, **70(11)**, 1987–1994. ISSN 0045-6535. Dostupné z: doi:10.1016/j.chemosphere.2007.09.042
- [61] TOKARČÍKOVÁ, Michaela, Jana SEIDLEROVÁ, Oldřich MOTYKA, Ondřej ŽIVOTSKÝ, Klára DROBÍKOVÁ a Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ. Easy and low-cost preparation method of magnetic montmorillonite/FexOy composite: initial study for future applications. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* [online]. 2020, **151(1)**, 1–10. ISSN 1434-4475. Dostupné z: doi:10.1007/s00706-019-02536-x
- [62] SEIDLEROVÁ, Jana, Ondřej ŽIVOTSKÝ, Klára DROBÍKOVÁ a Kateřina MAMULOVÁ KUTLÁKOVÁ. Modification of microwave assisted preparation of FexOy nanoparticles. *Materials Today: Proceedings* [online]. 2018, **5**, S52–S60. ISSN 22147853. Dostupné z: doi:10.1016/j.matpr.2018.05.057
- [63] FROEHNER, Sandro, Raquel Fernandes MARTINS, Willian FURUKAWA a Marcelo Risso ERRERA. Water remediation by adsorption of phenol onto hydrophobic modified clay. *Water, Air, and Soil Pollution* [online]. 2009, **199(1–4)**, 107–113. ISSN 00496979. Dostupné z: doi:10.1007/s11270-008-9863-0
- [64] JIRASKOVA, Yvonna, Jiri BURSIK, Jana SEIDLEROVA, Katerina Mamulova KUTLAKOVA, Ivo SAFARIK, Mirka SAFARIKOVA, Kristyna POSPISKOVA a Ondrej ZIVOTSKY. Microstructural analysis and magnetic characterization of native and magnetically modified montmorillonite and vermiculite. *Journal of Nanomaterials* [online]. 2018, **2018**. ISSN 16874129. Dostupné z: doi:10.1155/2018/3738106



## 6 Seznam obrázků

|   |        |
|---|--------|
| Obrázek 1: a. schéma molekuly fenolu b. elektronová struktura fenolu.....                                     | - 3 -  |
| Obrázek 2 Schéma molekuly naftalenu.....  | - 7 -  |
| Obrázek 3: grafické znázornění závislosti reakční rychlosti na koncentraci převzato podle 34 (upraveno) ..... | - 14 - |
| Obrázek 4 Obecné schéma vrstev vermikulitu s hydratovanými kationty v mezivrstvích.....                       | - 20 - |
| Obrázek 5: schéma molekuly hexadecyltrimethylammonium bromidu .....   | - 24 - |
| Obrázek 6 schéma molekuly hexadecylpyridinium chloridu .....  | - 24 - |
| Obrázek 7 Model Na-Ver odpovídající mezivrstevné vzdálenosti 11,166 Å.....                                    | - 41 - |
| Obrázek 8: záznam z XRD analýzy HDP-Ver .....   | - 42 - |
| Obrázek 9: Vytvořený model HDP-Ver odpovídající mezivrstevné vzdálenosti 48,9 Å ....                          | - 43 - |
| Obrázek 10 záznam z rentgenové difrakce HDTMA-ver .....   | - 44 - |
| Obrázek 11: Vytvořený model HDTMA-Ver odpovídající mezivrstevné vzdálenosti 44,3 Å.....                       | - 45 - |
| Obrázek 12: záznam z XRD analýzy HDTMA-Ver-Fe .....   | - 47 - |
| Obrázek 13 Výsledky sorpčních experimentů HDTMA-Ver a HDTMA-Ver pro různé koncentrace naftalenu.....          | - 52 - |
| Obrázek 14: Výsledky sorpčních experimentů HDP-ver pro různé koncentrace naftalenu                            | - 53 - |

## 7 Přílohy

**Tabulka 7:** Naměřených a vypočtených pro určení sorpčních vlastností HDTMA-Ver

| HDTMA-Ver |         |                         |                         |                           |          |
|-----------|---------|-------------------------|-------------------------|---------------------------|----------|
| Označení  | Navážka | Koncentrace před sorpcí | Koncentrace po sorpci   | Množství sorbované na Ver | Účinnost |
|           | [g]     | [mg · l <sup>-1</sup> ] | [mg · l <sup>-1</sup> ] | [mg · g <sup>-1</sup> ]   | [%]      |
| 9H        | 0,0996  | 64                      | 3,4                     | 6,08                      | 95       |
| 9H        | 0,0996  | 64                      | 3,7                     | 6,05                      | 94       |
| 10G       | 0,1009  | 51,2                    | 4,1                     | 4,67                      | 92       |
| 9G        | 0,1008  | 51,2                    | 3,2                     | 4,76                      | 94       |
| 9G        | 0,1008  | 51,2                    | 3,5                     | 4,73                      | 93       |
| 10F       | 0,1003  | 38,4                    | 2,1                     | 3,62                      | 95       |
| 10F       | 0,1003  | 38,4                    | 2,1                     | 3,62                      | 95       |
| 9F        | 0,1004  | 38,4                    | 3                       | 3,53                      | 92       |
| 5Z        | 0,1018  | 25,6                    | 1,4                     | 2,38                      | 95       |
| 6Z        | 0,1003  | 25,6                    | 1,8                     | 2,37                      | 93       |
| 1A        | 0,1006  | 12,8                    | 0,9                     | 1,18                      | 93       |
| 2A        | 0,0995  | 12,8                    | 1                       | 1,19                      | 92       |
| 5A        | 0,0990  | 12,8                    | 1,35                    | 1,16                      | 89       |
| 5A        | 0,0990  | 12,8                    | 1,55                    | 1,14                      | 88       |
| 2B        | 0,1002  | 7,68                    | 0,7                     | 0,70                      | 91       |
| 5B        | 0,1018  | 7,68                    | 1,1                     | 0,65                      | 86       |
| 6B        | 0,1015  | 7,68                    | 0,8                     | 0,68                      | 90       |
| 6B        | 0,1015  | 7,68                    | 0,8                     | 0,68                      | 90       |
| 1C        | 0,1000  | 3,84                    | 0,55                    | 0,33                      | 86       |
| 2C        | 0,1000  | 3,84                    | 0,45                    | 0,34                      | 88       |
| 1D        | 0,0994  | 1,28                    | 0,35                    | 0,09                      | 73       |
| 5D        | 0,1011  | 1,28                    | 0,35                    | 0,09                      | 73       |
| 1E        | 0,1003  | 0,64                    | 0,3                     | 0,03                      | 53       |
| 5E        | 0,1005  | 0,64                    | 0,28                    | 0,04                      | 57       |
| 5E        | 0,1005  | 0,64                    | 0,30                    | 0,03                      | 53       |

**Tabulka 8:** Naměřených a vypočtených pro určení sorpčních vlastností HDTMA-Ver-Fe

| HDTMA-Ver-Fe |         |                            |                          |                              |          |
|--------------|---------|----------------------------|--------------------------|------------------------------|----------|
| Označení     | Navážka | Koncentrace<br>před sorpcí | Koncentrace<br>po sorpci | Množství sorbované<br>na Ver | Účinnost |
|              | [g]     | [mg · l <sup>-1</sup> ]    | [mg · l <sup>-1</sup> ]  | [mg · g <sup>-1</sup> ]      | [%]      |
| 12L          | 0,0998  | 65,5                       | 10,75                    | 5,49                         | 84       |
| 12L          | 0,0998  | 65,5                       | 10,50                    | 5,51                         | 84       |
| 11L          | 0,0997  | 65,5                       | 10,50                    | 5,52                         | 84       |
| 11L          | 0,0997  | 65,5                       | 10,50                    | 5,52                         | 84       |
| 11K          | 0,1009  | 52,4                       | 10,50                    | 4,15                         | 80       |
| 11K          | 0,1009  | 52,4                       | 10,75                    | 4,13                         | 79       |
| 12K          | 0,1005  | 52,4                       | 9,75                     | 4,24                         | 81       |
| 12K          | 0,1005  | 52,4                       | 10,50                    | 4,17                         | 80       |
| 12I          | 0,0999  | 39,3                       | 9,25                     | 3,01                         | 76       |
| 12I          | 0,0999  | 39,3                       | 9,25                     | 3,01                         | 76       |
| 3A           | 0,1009  | 12,8                       | 3,90                     | 0,88                         | 70       |
| 4A           | 0,1008  | 12,8                       | 3,40                     | 0,93                         | 73       |
| 7A           | 0,1005  | 12,8                       | 3,50                     | 0,93                         | 73       |
| 7A           | 0,1005  | 12,8                       | 3,35                     | 0,94                         | 74       |
| 3B           | 0,1011  | 7,68                       | 2,30                     | 0,53                         | 70       |
| 4B           | 0,1001  | 7,68                       | 2,15                     | 0,55                         | 72       |
| 3C           | 0,0998  | 3,84                       | 1,45                     | 0,24                         | 62       |
| 4C           | 0,1003  | 3,84                       | 1,30                     | 0,25                         | 66       |
| 3D           | 0,0991  | 1,28                       | 0,28                     | 0,10                         | 79       |
| 4D           | 0,1008  | 1,28                       | 0,28                     | 0,10                         | 79       |
| 7D           | 0,1004  | 1,28                       | 0,40                     | 0,09                         | 69       |
| 7D           | 0,1004  | 1,28                       | 0,40                     | 0,09                         | 69       |
| 8D           | 0,1002  | 1,28                       | 0,40                     | 0,09                         | 69       |
| 8D           | 0,1002  | 1,28                       | 0,40                     | 0,09                         | 69       |
| 3E           | 0,0995  | 0,64                       | 0,28                     | 0,04                         | 57       |
| 4E           | 0,101   | 0,64                       | 0,28                     | 0,04                         | 57       |
| 8E           | 0,1005  | 0,64                       | 0,35                     | 0,03                         | 45       |
| 8E           | 0,1005  | 0,64                       | 0,33                     | 0,03                         | 49       |

**Tabulka 9:** Naměřených a vypočtených pro určení sorpčních vlastností HDP-Ver

| HDP-Ver  |         |                            |                          |                              |          |
|----------|---------|----------------------------|--------------------------|------------------------------|----------|
| Označení | Navážka | Koncentrace<br>před sorpcí | Koncentrace<br>po sorpci | Množství<br>sorbované na Ver | Účinnost |
|          | [g]     | [mg · l <sup>-1</sup> ]    | [mg · l <sup>-1</sup> ]  | [mg · g <sup>-1</sup> ]      | [%]      |
| 13L      | 0,0999  | 87,25                      | 6,1                      | 8,12                         | 93       |
| 13I      | 0,1009  | 52,35                      | 3,8                      | 4,81                         | 93       |
| 13Z      | 0,1004  | 34,9                       | 2,775                    | 3,20                         | 92       |
| 13A      | 0,1005  | 17,45                      | 1,55                     | 1,58                         | 91       |
| 14A      | 0,101   | 17,45                      | 1,2                      | 1,61                         | 93       |
| 13B      | 0,1002  | 10,47                      | 0,95                     | 0,95                         | 91       |
| 14B      | 0,1013  | 10,47                      | 0,55                     | 0,98                         | 95       |
| 13C      | 0,1001  | 5,235                      | 0,45                     | 0,48                         | 91       |
| 14C      | 0,1006  | 5,235                      | 0,5                      | 0,47                         | 90       |
| 13D      | 0,1007  | 1,745                      | 0,25                     | 0,15                         | 86       |
| 14D      | 0,0995  | 1,745                      | 0,2                      | 0,16                         | 89       |